This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received October 1883
Accessions No. 23241 Shelf No.
CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. IX. JAHRGANG.

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1878.

[redacted]
CHEMISTRY
LIBRARY

Systèmatisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Bezeichnung der Maasse und Gewichte 16. Gesetzmässigkeit der Volumveränderungen von Metalllegirungen und Mischungen von Flüssigkeiten (Karmarsch) 33. Geschwindigkeit der Wellenbewegung in weichen Schnüren (Abt) 97. Gleitende Reibung fester Körper (Warburg u. v. Babo) 97. Bestimmung der Schallgeschwindigkeit (Szathmàri) 97. Akustische Notiz (Stern) 129. Crookes' Radiometer (Hankel) 129. Der Erfinder des Tellers der Luftpumpe (Gerland) 129. Neue Beobachtungen an dem Radiometer (Riecke) 145. Theorie der stationären Strömung (v. Bezold) 145. Bestimmung der Resonanztöne der Mundhöhle durch Percussion (Auerbach) 145. Tonhöhe einer Stimmgabel in einer incompressibeln Flüssigkeit (Auerbach) 145 Zur Theorie der longitudinal-elliptischen Schwingungen im incompressibeln Aether (Ketteler) 145. 241. Gegenw. von Sauerstoff auf der Sonne (Schuster) 209. Fibrationen des Stoffes und die Aetherwellen und deren Einfluss auf das Sieden und auf die photochemischen und chemischen Verbindungen (Favé) 257. Radiometererscheinungen in Flüssigkeiten (Bergner) 273. Akustische Abstossung (Dvorák) 337. Einige Versuche aus dem Gebiete der Capillarität (Röntgen) 337. Hydrodynamische Probleme in Beziehung zur Theorie der Meeresströmungen (Zöppritz) 449. Resonanz in Hohlräumen (Wand) 481. Ueber die elastische Nachwirkung (Meyer) 513. Gleichgewicht eines Systems ausgedehnter Molecüle und Theorie der elastischen Nachwirkung (Warburg) 513. Einführung des Princips der Erhaltung der Energie in die Theorie der Diffraction (Fröhlich) 545. Zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern (Wiedemann) 545. Ueber Meeresströmungen (Witte) 545. Hervorrufung rotatorischer Bewegung des Quecksilbers (Böttger) 560. Salzgehalt und Temperaturen der Ost- und Nordsee (Karsten) 578. Ueber Telephonie (Siemens) 609.

Gase.

Innerer Zustand und latente Wärme der Dämpfe (Puschl) 33. Wärmeleitungsvermögen der Gase (Kundt) 65. Dichtigkeit des Luftpumpenverschlusses gegen Wasserdampf (Laspeyres) 65. Gesetze, nach denen sich die Gase in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern verbreiten (Wroblewski) 129. Transpiration von Dämpfen (Meyer) 257. Diffusion d. Kohlensäure durch Wasser und Alkohol (Stefan) 369. Anemometer, ein Instrument zu Geschwindigkeitsmessungen von Luftströmen (Recknagel) 481.

Flüssigkeiten.

Einfl. der Temperatur auf die innere Reibg. von Flüssigk. (Meyer) 97. Volumvermehrung der Flüssigkeit durch Absorpt. v. Gasen (Mackenzie u. Nichols) 145. Oberflächenspannung d. fetten Alkohole u. fetten Säuren (Duclaux) 193. Reibung zwischen Wasser u. Luft (v. Lang) 210. Bewegungen verdünnter Säuren auf amalgamirten Oberflächen (Sabine) 817.

Wärme.

Messung von Flammentemperaturen (Rosetti) 81. 418. 497. Paradoxon der mechanischen Wärmetheorie (Ritter) 129. Wärmeleitungsfähigkeit schlechtleitender Körper (Less) 321. Himmelswärme, Temperatur des Weltraumes und mittlere Temperatur der Atmosphäre (Frölich) 321. Temperaturfläche des Wasserdampfes (Ritter) 369. Grundzüge der actinischen Wärmetheorie (Puschl) 417. Unters. über den absoluten Siedepunkt (Ladenburg) 449. Zwei Modelle der Temperaturfläche d. Wassers (Ritter) 449. Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten (Gernez) 481. Wärmeentwickelung durch Drehen von Molecularmagneten (Herwig) 497. Wärmeentwickelung durch Drehen von elektrolytischen Molecülen (Herwig) 498. Probleme d. mech.

Wärmetheorie (Boltzmann) 577. Temperaturfläche der Kohlensäure (Ritter) 609. Methylchlorid zur Kälteerzeugung (Vincent) 641. Abweichung einiger Gase vom Boyle'schen Gesetze bei 0° u. 100° (Winkelmann) 673.

Wärmecapacität der Mischungen von Methylalkohol und Wasser (Lecher) 1. Specifische Wärme des Wassers (Wüllner) 13. Specifische Wärme der Metalle (Berthelot) 353. Spec. Wärme thierischer Gewebe (Rosenthal) 578.

Elektricität.

Börnstein's Photoelektricität (Hansemann) 129. Zur elektrodynamischen Theorie (Zöllner) 129. Universalcompensator. Elektromotor. Kraft und innerer Widerstand einiger Thermosäulen (Beetz) 145. Chem. Erscheinungen, hervorgerufen durch gespannte Elektricität (Berthelot) 161. Theorie der stationären elektrisch. Strömung nach zwei Dimensonen (Tschirjew) 209. Grundgesetz der Elektrodynamik (Lorberg) 321. Unipolare Leitung der Flamme (Braun) 369. Theorie der elektr. Scheidung (Riecke) 369. Elektromotorische Kraft beim Ausströmen der Flüssigkeiten durch Röhren (Edlung) 449. Verbreitung stationärer elektrischer Ströme in leitenden Flächen (Auerbach) 465. Elektr. Flüssigkeitsbewegungen (v. Waha) 481. Disruptive Entladung der Chlorsilbersäule (W. de la Rue u. Müller) 579. Unipolare Electricitätsleitung (Braun) 609. Erregung der Elektricität durch Druck und Reibung (Fritsch) 673. Elektricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe (Braun) 721. Reibungsströme (Schering) 449. Gleiten elektr. Funken u. Ausgleichungsstelle in d. Schlagweite (Antolik) 449.

Elektrolyt. Ströme durch feste Salze (Gross) 33. Einfl. des Lichtes auf den elektr. Leitungswiderstand von Metallen (Hansemann) 129. Abhängigkeit der elektr. Leitungsfähigkeit d. Selens von Wärme und Licht (Siemens) 129. Galvan. Leitungswiderstand d. Selens (Forssmann) 129. Ueber einen Tangentenmultiplicator und über die elektromotorische Kraft des Grove'schen Elementes (Riecke) 145. 498. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse (Berthelot) 153. 609. Galvan. Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede (Helmholtz) 193. Galvan. Ströme zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Körpers (Moser) 193. 210. Elektricitätsleitung und Elektrolyse der chem. Verbindungen (Bleekrode) 273. Galvan. Polarisation des Platins in Wasser (Exner) 337. Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen (Elsässer) 369. Ueber einige neue von Zöllner gegen seine elektrodynamischen Betrachtgn. erhobene Einwände (Clausius) 498. Elektrolyse des Wassers (Exner) 513. Einfl. der Temperatur auf das galvan. Leitungsvermögen von Flüssigkeiten (Exner und Goldschmiedt) 562. 593. Zur Wanderung d. Jonen (Kirmis) 609. Ueber die zur vollen Ladung einer condensatorischen Platinwasserzelle erforderl. Electricitätsmenge und über die Distanz der Molecüle im flüssigen Wasser (Herwig) 609. Elektricitätserregung beim Contact fester u. gasförmiger Körper (Beetz) 673. Galvan. Ströme von Flüssigkeiten durch Röhren (Dorn) 673. Verh. d. Elektricität in verdünnten Gasen (Narr) 721.

Elektrolyse der Nitrate und Chlorate (Gladstone und Tribe) 198. 290. 418. Ueber die sogenannte Unipolarität (Meyerstein) 259. Magnet. Experimentaluntersuchungen (Fromme) 481.

Absolute Graduirung elektrischer Inductionsapparate und über elektr. Zeitmessung mit Hülfe des eben aperiodisch sich bewegenden Magnetes (Christiani) 321. Magnetinduction und Folgerungen aus dem Clausius'schen Grundgesetz der Elektrodynamik (Lorberg) 321.

Behandlung Noë'scher Sternsäulen (Christiani) 337.

Licht.

Einfl. der Dichtigkeit eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes (Glan) 161. Absorption des Lichtes durch Wasser u. Steinöl (Schönn) 337. Theorie der normalen und anormalen Dispersion (Lommel) 337. Transparens der gefärbten Flammen (Gouy) 370.

Neue Lichteinheit für die Photometrie (Harcourt) 1. Photometrische Temperaturbestimmung (Kollmann) 72. Photometrische Vergleichung von Licht verschiedener Farben (Rood) 193.

Ermittellung von Lichtbrechungsverhältnissen durch Totalreflexion (Kohlrausch) 481. Lichtbrechungsvermögen chemisch zusammengesetzter Gase (Mascart) 575.

Zur Metallreflexion (Wernicke) 161. Variation der Brechungscoefficienten in isomorphen Salzgemengen (Dufet) 370. Theorie der Doppelbrechung (Lommel) 498. Beziehung zwischen Refractionsäquivalent und Weglänge (Wiedemann) 673.

Gaslampe zur Umkehrung des Natriumspectrums (Martenson) 81. Umkehrung der farbigen Linien der Flammenspectra etc. (Günther) 82. Farbenwahrnehmung (Weinhold) 129. Fluorescenz (Lommel) 161. Quantitative Spectralanalyse (Hüfner) 225. Theorie d. Absorption und Fluorescenz (Lommel) 243. Anwendung des Sauerstoff-Schwefelkohlenstofflichtes in d. Photographie (Lossen) 312. Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen (Claes) 370. Wandlung der Spectren verschiedener Farbstoffe (Vogel) 370. Die ultravioletten Absorptionsspectren der Gadoliniterden (Soret) 418. Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle (Vogel) 465. Verh. des Ammoniumsilberjodids im Lichte (Lea) 467. Spectren der chem. Elemente und ihrer Verbindungen (Ciamician) 481. Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben

Stoffes (Vogel) 481. 641. 690. (Moser) 673. Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbirender Medien (Kundt) 498. Aenderung einiger Absorptionsspectren in verschiedenen Lösungsmitteln (v. Lepel) 579. Spectrum des Sauerstoffs (Schuster) 641. Absorptionsspectren der Alizarinfarbstoffe und grünen Anilinfarben (Vogel) 641. Umkehrung der Linien von Metalldämpfen (Liveing und Dewar) 641. Einfl. der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen (Ciamician) 689. Absorptionsspectrum d. Safranins (Landauer) 785.

Einführung des Princips der Erhaltung der Energie in die Theorie der Diffraction (Fröhlich) 370. Zur Fresnel'schen Theorie der Diffractionserscheinungen (Voigt) 465. Intensität des gebeugten Lichtes (Fröhlich) 465.

Optisches Drehungsvermögen (Landolt) 35. Rotationsvermögen des Metastyrols (Berthelot) 113. Theorie d. Circularpolarisation (v. Lang) 337. Optisches Drehungsvermögen flüssiger u. gelöster Substanzen (Hesse) 460. Einfluss d. Temperatur auf das optische Drehvermögen des Quarzes und des chlors. Natrons (Sohnke) 465.

Der photographische Process (Lermontoff) 129. Verh. des Chlor- und Bromsilbers geg. Licht (Lea) 290.

Apparate.

Verification des Baumé'schen Aräometers (Berthelot, Coulier u. d'Almeida) 93. Apparat zur Bestimm. des spec. Gewichtes des Leuchtgases (Recknagel) 145. Neuer Apparat zur Dichtebestimmung der Mineralien (Pisani) 225. Die altägyptische Waage (Wiedemann) 259. Correctionsgewichte (Verbeek) 304. Methode z. genaueren Dickenmessung vermittels des Sphärometers (Koch) 465. Modification der Quecksilberluftpumpe (Neesen) 465. Maasse u. Gewichte aus Bergkrystall (Buff) 465. 545 Neues signalisirendes und selbstregistrirendes Gefässbarometer (Müller) 545. Aneroidbarometer mit Spiegelablesung (Röntgen) 545. Das Kathetometer von Breithaupt und Sohn (Gerland) 545. Demonstration des Unterschiedes des hydrostatischen u. hydraulischen Druckes (Wallentin) 545. Wasserluftpumpe (Scborer) 593. Anemometer für Laboratoriumsgebrauch (Hurter) 626. Stoff zu Urmaassen u. Gewichten (Mohr) 737.

Messung d. der Flächenwinkel mikroskopischer Krystalle (Bertrand) 114. Neues Spectroskop mit gerader Durchsicht (Thollon) 225. 241.

Neuer Temperaturregulator (d'Arsonval) 65. Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasgebläsen (Lohse) 97. Lufthermometer zur Bestimmung sehr hoher und niederer Temperaturen (Berthelot) 145. Vorrichtung zur raschen Verdampfung grösserer Flüssigkeitsmengen (Brugnatelli) 240. Wärmeregulator für Trockenapparate in Laboratorien (Raulin) 241. Verbesserung in der Befestigung von Milchglasscalen und Thermometern (Fuess) 352. Zur Geschichte der Thermometer 481. Trockenapparat (Crespel) 400.

Galvanische Kette mit einer Flüssigkeit (Jourdan) 66. Apparat zur Messung d. specifischen Wärme von Flüssigkeiten (Berthelot) 161. Apparat zur Messung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten (Berthelot) 161. Apparat zur Einw. elektrischer Funken auf Gase (Berthelot) 162. Apparat zur Einw. elektrischer Effluvien auf kleine Gasvolumen (Berthelot) 162. Apparat z. Bestimmung d. Siedepunkte (Berthelot) 162. Neuer Quecksilbercommutator (Giltay) 274. Planté's secundäres oder Polarisationselement (Böttger) 574. Säule mit einer Flüssigkeit, welche sich durch den Einfl. der atmosphärischen Luft depolarisirt (Pulvermacher) 593.

Neues Spectrophotometer (Hüfner) 225. Magnetoelektrische Maschinen zur Erzeugung von elektrischem Lichte 227. Elektrische Lampe (Jablockkoff) 227. Universalapparat zu spectroskopischen Beobachtungen (Vogel) 335. Neues Saccharimeter oder Polarimeter (Laurent) 449. Zur Geschichte der feuchten Gaskammer (Kühne) 481. Colorimeter zur Bestimm. der Farbenintensität von Flüssigkeiten (Günsberg) 579.

Apparat zur Bestimm. hochliegender Schmelzpunkte (Anschütz und Schultz) 35. Bunsen-Brenner aus Glas (Biederman) 305. Schwefelkohlenstofflampe zur Desinfection etc. (König) 305. Mineralwasserapparat (Beins) 321. Verhütung des Rückschlagens bei Bunsenschen Brennern (Rennard) 321. Verbesserte Spritzflasche (Bayley) 337. Neue Kalklicht-Lampe; mehrflammige Gaslampen mit Flammenmantel (Muencke) 562. Kick'scher Apparat z. Entwicklung von Chlorgas (Koninck) 593. Aufsatz für Exsiccatoren (Süss) 609. Einfacher empfindlicher Temperaturregulator (Andreae) 625. Taschenlöthrohr und Kohlenbohrer (Casamajor) 626. Löthrohrlampe und Kerze (Casamajor) 626. Bestimm. des spec. Gewichtes gasförmiger Körper (Plettner) 738. Klemmen m. paralleler Führung etc. (Muencke) 785.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Mechanismus chemischer Reactionen (Berthelot) 1. Einfl. d. Druckes auf chemische Erscheinungen (Berthelot) 1. Einfache Volumverhältnisse organischer Silbersalze (Schröder) 17. Chemische Dynamik (Wright und Luff) 17. 241. Condensation der sogen. permanenten Gase (Cailletet) 36. 68. 88. 721. Die sogen. abnormen Dampfdichten (Guareschi) 82. Wechselwirkung wasserfreier Säuren und Basen (Solvay und Lucien) 97. Dampfdichtebestimmung (Meyer) 98. Unvollständige Verbrennung (Meyer) 116. Neue Methode der Moleculargewichtsbestimmung (Naumann) 116. Gegenwart von Sauerstoff im metallischen Silber (Dumas) 138. 611. Einige Schmelzpunkte (Berthelot) 145. Verbrennung der Gase (Schützenberger) 145. 241. 322. Flüssigkeiten in alten Glasgefässen (Berthelot) 146. Dissociation des Chloralhydratdampfes (Wurtz) 177. Fixation von Stickstoff durch organische Substanz und Bildung von Ozon unter dem Einfluss elektrischer Spannungen (Berthelot) 177. Dampfspannungen einiger chemischen Verbindungen und deren Bestimmung (Naumann) 177. Ueber die Dampfdichten (Troost) 177. Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente (Waechter) 177. Methode zur Bestimm. des Siedepunktes (Handl und Pribram) 205. Dampfdichtebestimmung (Horstmann) 227. Neue Methode zur Bestimm. des Siedepunktes (Jones) 227. Relative Affinitäten und reciproke Substitutionen des Sauerstoffs und der Halogene in ihren metallischen Verbindungen (Berthelot) 251. Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben des Dr. R. (Kolbe) 259. Kritik der Rectoratsrede von Kekulé: über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie (Kolbe) 259. Vertrauliches Schreiben an Kolbe (R.) 259. Volumchemiche Studien (Ostwald) 260. Dissociation fester Körper, welche beim Erhitzen Gase abgeben (Debray) 261. Mittheilungen über das chemische Laboratorium d. Schiffes „Challenger" (Buchanan) 289. Anziehungskraft des Aetznatrons und des Chlorcalciums gegen Wasser (Müller-Erzbach) 289. Einw. von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Aluminiums (Berthelot) 313. Moleculare Constitution der Dämpfe (Naumann) 322. Einw. von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Phosphors und Arsens (Berthelot) 327. Das periodische System der Elemente (Newlands) 337. Geschwindigkeit der Molecüle (Wächter) 345. 588. Suspension, Lösung und chem. Verbindung (Durham) 381. Ausdehnung der starren Elemente als Function d. Atomgewichtes (Wiebe) 385. Oxydation des Aethylens (Berthelot) 385. Beobachtungen über Chloralhydrat (Troost) 418. Moleculargewichtsbestimmung (Kopp) 418. Ueber das Avogadrosche Gesetz (Wurtz) 427. Einw. von Platinschwamm, Kohlepulver etc. auf Gasgemenge (Tommasi) 433. Dampfdichte des Schwefelammoniums (Salet) 433. Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification (Berthelot) 443. Krystallisation übersättigter Lösungen (Gernez) 449. Bestimm. des Aequivalentvolumens flüchtiger Substanzen; Aequivalent des Chloralhydratdampfes (Troost) 449. Bestimmung hoher Siedepunkte (Carnelly und Williams) 498. 594. Hohe Schmelzpunkte (Carnelly) 498. 594. Dampfdichten (Troost) 513. Das relative Volumen der Atome (Waechter) 529. 648. 667. Atomvolumen und spec. Gewichte organischer Verbindungen (Hermann) 579. Das Sterengesetz (Schröder) 579. 594. Analogien zwischen der Wirkung des Kupfer-Zink-Paares und des occludirten sowie nascirenden Wasserstoffs (Gladstone u. Tribe) 579. 627. Abhängigk. der spec. Wärme der Gase bei constantem Volumen von der Temperatur (Wüllner) 593. Spec. Gew. der Dämpfe der Chloride des Thalliums und Bleis (Roscoe) 594. Dampfspannung und Erstarrungspunkt von Salzlösungen (Raoult) 626. Reactionen unter d. Einfl. dunkler Entladungen (Potilizin) 627. Einw. von Oxyden auf Salze (Mills) 627. 657. Wirkung von Salzsäure auf verschiedene Salze (Thomas) 627. 657. Lösung v. Substanzen, die sich nicht mit einander mischen, durch Vermittelung einer dritten (Livache) 665. Langsame Verbrennung explosiver Gasgemenge (Perotti) 705. Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze (Wiedemann) 705. Bestimmungen spec. Gewichte (Clarke) 705. Wirksamkeit einer schwingenden Bewegung zum Hervorrufen der Zersetzung explosiver Stoffe und des Siedens überhitzter Lösungen (Gernez) 713. Chemische Wirkungen der Diffusion (Kossel) 715. Dampfdichtebestimmung (Hofmann) 721. Zersetzung der Hydrosäuren durch die Metalle (Berthelot) 824. Neue Erscheinungen bei Gasarten (Mitscherlich) 828.

Thermochemie.

Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser (Berthelot) 2. 657. Verbrennungswärme (Berthelot) 17. Thermische Bildung der isomeren Körper (Berthelot) 42. Calorimetrische Untersuchungen (Schuller und Wartha) 66. Thermische Unters. d. Borsäure (Ditte) 66. 178. Therm. Unters. über wasserfreies Chlorcalcium (Ditte) 98. Neutralisationswärme der Ueberchlorsäure (Berthelot) 146. Verbrennungswärme des Knallgases (v. Than) 146. Thermische Unters. über das Chloral und sein Anhydrid (Berthelot) 178. Wärmeentwicklung bei der Bildung chem. Verbindungen im Gaszustande (Berthelot) 178. Fundamentalgrössen der Thermochemie (Berthelot) 178. Therm. Unters. über d. Jodsäure (Berthelot) 178. Bestimm. der Schmelzungswärme (Berthelot) 178. Chem. Wirkung des

elektr. Effluviums auf die Ueberschwefelsäure (Berthelot) 201. 627. Hydrate der Hydrosäuren (Berthelot) 202. 627. Thermochem. Unters. über die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbingungen (Thomsen) 241. Festes Wasser (Guthrie) 351. Einwirk. von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Zinns, Siliciums und Bors (Berthelot) 376. Wärmetönung bei d. Bildung d. ammoniakalischen Metallchloride (Isambert) 386. Affinitätsunterschiede des Chlors, Broms und Jods als Vielfache derselben Constanten (Rühlmann) 401. Lösungswärme der Dithionate, Nitrate und Sulphate (Thomsen) 449. Therm. Versuche über die Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification (Berthelot) 473. Therm. Unters. einiger Substitutionsproducte d. Essig- und Benzoësäure (Louguinine) 569. Therm. Unters. über die Chromate (Morges) 572. 602. Thermische Bildung des Phosphorwasserstoffes und Arsenwasserstoffes (Ogier) 618. Einleitung in die Thermochemie (Rühlmann) 654. Lösungswärme des Natriumsulphates (Berthelot) 657. Calorimetr. Unters. über die Verbindungswärme von Kohlensäuregas und Ammoniakgas zu carbamins. Ammoniak (Lecher) 721. Thermische Bildung der Verbindungen des Kohlenoxyds mit anderen Elementen (Berthelot) 778. Verschiedene thermische Bestimmungen (Berthelot) 780. Constitution d. wasserhaltigen Salze (Thomsen) 793.

Dissociation des Chloralhydrates (Moitessier u. Engel) 401.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsversuch über: Ammoniaksodafabrication (Hallock) 17. Nachweis geringer Spuren von Blausäure (Böttger) 67. Entzündung von Knallgas (Schiff) 82. Entstehung einer organ. Substanz aus unorgan. Material (Merz und Tibiriçá) 116. Entzünden der mit Knallgas gefüllten Seifenblasen (Remsen) 227. Die Flammenreaction der Borsäure (Gilm) 418. Erzeugung sehr tiefer und sehr hoher Temperaturen durch Ammoniumnitrat (Böttger) 560.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Prüfung von Substanzen nach der „Zeitmethode" (Hannay) 2. Entwässerung von Hydraten nach der „Zeitmethode" (Ramsay) 2. Ueber die Rolle, welche der Druck bei den chemischen Erscheinungen spielt (Berthelot) 36. Einfl. der Zeit u. Masse bei gewissen chem. Reactionen, bei denen unlösliche Salze entstehen (Muir) 49. 289. Einwirkung wasserfreier Säuren auf wasserfreie Basen (Béchamp) 162. Directe Substitution von Jod durch Sauerstoff (Berthelot) 251. Chem. Wirk. von Wasser u. von Salzlösungen auf Zink (Snyders) 482.

Metalloide.

Sauerstoff.

Verdichtung des Sauerstoffs und d. Kohlenoxyds (Cailletet; Pictet) 35. Versuche zur Verflüssigung des Sauerstoffs (Pictet) 35. 322. Wahrscheinliche Dichte des flüssigen Sauerstoffs (Dumas) 68. Relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd (Horstmann) 146.

Atmosphär. Wasserstoffsuperoxyd (Schöne) 352. 465. 530

Einw niedriger Temperatur auf ein Gemenge v. Wasserstoffsuperoxyd u. Schwefelsäure (Boillot) 146. Stabilität d. Ozons (Berthelot) 146. 609. Verhalten von Ozon zu Oxalsäure (Jeremin) 514. Vork. von Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre (Kern) 544. Unmöglichkeit des gleichzeitigen Vorkommens von salpetriger Säure, Ozon und feuchtem Sauerstoff (Berthelot) 641.

Schwefel.

Ueberschwefelsäure (Berthelot) 89. 641. Verh. von Schwefelwasserstoff gegen Kohlensäure bei heller Rothgluth (Köhler) 193. Siedepunkte von Schwefelsäure verschiedener Concentration (Lunge) 260. Dichtigkeitsmaximum einer Mischung von Schwefelsäure u. Wasser (Kohlrausch) 305. Einwirkung von Brom auf Schwefel (Hannay) 514. Amidosulphonsäure (Berglund) 530. Prismatischer Schwefel aus einer alkohol. Lösung von Schwefelammonium (Barilari) 637. Löslichkeit von Schwefel (Vulpius) 699.

Chlor.

Elektrolyse der Chlorate (Gladstone und Tribe) 193. 290. 418. Dissociation des Chlorhydrates (Isambert) 260. Verh. d. Chlorate v. Kupfer, Blei, Natrium und Barium gegen Reductionsmittel (Tommasi) 260. Ueber den Chlorschwefel (Isambert) 289. Einw. von Schwefelstoff auf Chlorkalk (Phipson) 466.

Jod.

Jodide und Jodate (Stevenson) 2. Einwirk. von Ozon auf Jod (Ogier) 13. 322.

Fluor.

Fluorbor-Fluorwasserstoff (Landolph) 249.

Stickstoff.

Abscheidung des Stickstoffs aus der atmosphär.

Luft (Harcourt und Lupton) 2. Verbindung von Ozon mit dem freien Stickstoff der Luft zu salpetriger oder Salpetersäure (Berthelot) 162. Verbindung des Sauerstoffs mit Stickstoff beim Erhitzen (Potilizin) 627. Darst. v. Stickgas (Böttger) 671.

Flüssiges Stickoxyd (Cailletet) 35. Nitrification durch organisirte Fermente (Schlösing und Müntz) 51. 390. Reaction zwischen Stickstoff und Wasser (Berthelot) 162. Salpetersäurebildung im Boden (Warington) 180. 310. Elektrolyse der Nitrate (Gladstone u. Tribe) 193. 290. 418. Salze des Stickoxyduls (Menke) 609. 690. Die salpetrigen Gase aus Salpetersäure und Stärke etc. (Lunge) 627. Darst. von salpetriger Säure (Lunge) 705.

Ammoniumnitratbildung (Zöller u. Grete) 147. Zusammensetzung des käufl. kohlens. Ammoniaks (Vogler) 801.

Phosphor.

Phosphorsaure Salze (Erlenmeyer) 147. Darst. der phosphorigen Säure (Corne) 162. Verh. des Phosphors zu verschiedenen Metallsalzlösungen (Böttger) 208. Löslichkeit des Phosphors in Essigsäure (Vulpius) 580. 699. Unterphosphorsäure und deren Salze (Salzer) 738.

Arsen.

Darstellung metallischer Arsenide (Descamps) 433.

Antimon.

Atomgewicht d. Antimons (Cooke) 162. Haloidverbindungen d. Antimons (Cooke) 248. Atomgewicht d. Antimons (Schneider) 738.

Kohlenstoff.

Ueber die Constante der Verbreitung der Kohlensäure im reinen Wasser (v. Wroblewski) 514. Einw. von Jodtrichlorid auf Schwefelkohlenstoff (Hannay) 580. Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohle (Long) 609.

Bor.

Eigensch. d. Borsäure (Ditte) 66.

Kiesel.

Einwirkung von Oxalsäure auf kieselsaures Natrium (Monier) 67 498. Krystallisation der Kieselsäure auf trockenem Wege (Hautefeuille) 465.

Wasserstoff.

Darst. von reinem Wasserstoff (Varenne u. Hebré) 67. Reductionswirkungen des nascirenden, elektrol. u. im Palladium occludirten Wasserstoffs (Tommasi) 83. Darst. von Wasserstoff (Giffard) 296. Reducirende Wirkungen des Palladiumwasserstoffs (Hoppe-Seyler) 306. Condensation des Wasserstoffs (Pictet) 83. Selbstentzündung d. Wasserstoffes (Hofmann) 351.

Atmosphärisches Wasserstoffsuperoxyd (Schöne) 353. 465. 530. Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd beim Verpuffen eines Gemenges von Wasserstoff- u. Sauerstoffgas (Böttger) 574.

Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd (Schöne) 594. 673.

Metalle.

Allgemeines.

Einw. von HCl auf metallische Sulphate (Prescott) 2. Thionate (Baker) 17. Einwirk. des Kupferzinkpaares auf alkalische Oxysalze (Gladstone u. Tribe) 193. 290. 418. 514. Polyjodide (Johnsen) 316. 453. Dissociation der metallischen Sulphide (Clermont u. Frommel) 353. 657. 690. Darst. metallischer Arsenide (Descamps) 433. Verh. von Metallsalzlösungen zu Filtrirpapier (Baeley) 453. 627. Gewinnung einiger Salze in höchst fein vertheiltem Zustande (Böttger) 560. Einw. der Halogene bei höherer Temperatur auf Metalloxyde (Cross u. Suguira) 610. 690. Darst. von Ultramarinen verschiedener Metalle (Forcrand und Ballin) 657 Sulphate (Etard) 785.

Kalium.

Darst. von Kaliumnitrit (Persoz) 157. Verh. d. Zinnchlorürs zu chlorsaurem Kali (Böttger) 559. Rolle des Kohlenstoffes bei der Reduction der alkalischen Sulphate (Mactear) 657.

Natrium.

Aufbewahrung von Natrium in metallisch glänzendem Zustande (Böttger) 559.

Ammonium.

Dampfdichte d. Schwefelammoniums (Salet) 433. Ammoniumtrijodid (Johnson) 627. 690.

Thallium.

Doppelsalze des Thalliumcyanürs (Fronmüller) 178. Darst. des Thalliumtrioxyds (Böttger) 271.

Cäsium.

Cäsiumverbindungen (Godeffroy) 162.

Rubidium.

Rubidiumverbindungen (Godeffroy) 162. Monorubidiumdioxalat (Stolba) 331.

Calcium.

Verbindungen des Calciumsulphates (Hannay) 18. Darst. von Kalk, Baryt und Strontian in krystallisirtem Zustande (Brügelmann) 95. 515. Flüssigkeit von Barium, Calcium und Strontium (Mallet) 147. Löslichkeit des Kalkes in Wasser (Lamy) 178. 594. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkalk (Phipson) 466.

Barium.

Dissociation des kohlensauren Baryts (Isambert) 178.

Magnesium.

Bildung von Stickstoffmagnesium (Mallet) 657. Fluormagnesium (Cossa) 676.

Aluminium.

Silberultramarin (Heumann) 37. (Philipp) 37. Unters. des künstl. Ultramarins (Plicque) 84. Unters. über das Ultramarin (Gu met) 85. 147. 179. Grünes und blaues Ultramarin (Philipp) 274. Versuche, Thonerde im Platintiegel zu schmelzen (Merz) 358. Amalgamirung des Eisens und einiger anderer Metalle (Casamajor) 379. Eigenthüml. Oxydation des Aluminiums (Henze) 380. Oxydation des metallischen Aluminiums (Jehn) 380. Zersetzung des Ultramarins durch Kohlensäure (Suguira) 530. Ultramarin (Knapp und Ebell) 610. (Hoffmann) 738.

Beryllium.

Spec. Wärme des Berylliums (Nilson u. Pettersson) 274. 467. Atomgewicht des Berylliums (Meyer) 370. (Brauner) 467.

Andere Erdmetalle.

Didym (Frerichs und Smith) 386. Lanthan (Frerichs u. Smith) 386. Frerichs' u. Smith's Untersuchung der Lanthan- und Didymsalze (Clève) 467. Terbium (Delafontaine) 594. Gadoliniterden (Marignac) 595. Trennung von Yttrium, Didym etc. (Clève) 595. Didym und Lanthan (Frerichs) 595. Neue Erde aus der Cergruppe (Smith) 642. Mosandrum, ein neues Element (Smith) 642. Philippium, ein neues Metall (Delafontaine) 738. Ytterbinerde (Marignac) 769. Mosandrum (Delafontaine) 770. Decipium, ein neues Metall (Delafontaine) 801. Das Didym des Cerits (Delafontaine) 802.

Chrom.

Ueberführung d. Chromoxyds in Chromsäure auf nassem Wege (v. Wagner) 287. Verbindungen der metallischen Sesquisulphate untereinander (Etard) 539. Aufbewahrung von Chromsäure (Gawalovski) 595.

Eisen.

Eisencyanverbindungen (Skraup) 49. Wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat (Jörgenson) 243. Zwei allotropische Modificationen des magnetischen Eisenoxyds (Moissan) 275. Ferridcyanverbindungen (Schuler) 467. Pyrophorische Eigenschaften des weins. und oxals. Eisens (Böttger) 575. Lösung geglühten Eisenoxyds (Classen) 595. Elektrolyt. Verhalten von Eisenchlorid u. Ferridcyankalium (Böttger) 606. Verh. des Eisenoxydes bei hohen Temperaturen (Suida) 611. Darst. magnetischer Verbindungen von der Formel RO, Fe_2O_3 und RFe_2O_4 (List) 690. Einwirk. von Salzsäure auf schwefels. Eisenoxydul (Hensgen) 786.

Zink.

Krystallisirtes Zinkoxyd (Brügelmann) 580. Darstellung von eisen- und kohlenstofffreiem Zink (Bohannon) 591. Reaction zwischen Zink und salpetersaurem Ammoniak (Böttger) 786.

Gallium.

Extraction des Galliums (de Boisbaudran und Jungfleisch) 210. Neue Beobachtungen über das Gallium (Boisbaudran u. Jungfleisch) 275. Untersuchung über das Gallium (Dupré) 322. Spec. Wärme und Schmelzungswärme d. Galliums (Berthelot) 353. Aequivalent des Galliums (Boisbaudran) 387.

Mangan.

Manganophosphate (Erlenmeyer und Heinrich) 147. Einw. von Reductionsmitteln auf übermangans. Kalium (Jones) 163. 434. Mangan- und Chromblau (Bong) 276. Mangantetrachlorid (Fisher) 627. 690. Einige dem Chromeisenerz analoge Manganverbindungen (Risler) 657. Zersetzungsproducte d. Kaliumpermanganates (Morawski u. Stingl) 738.

Nickel.

Kohlung des Nickels durch Cämentation (Boussingault) 256.

Uran.

Darstellung des kohlens. Uranoxydammoniaks (Burcker) 453.

Indium.

Ein an Indium reicher Galmei (de Negri) 611.

Zinn.

Zinntetrabromid (Carnelly u. O'Shea) 163.

Gold.

Cyanverbindungen des Goldes (Lindborn) 453. Zusammensetzung des flüssigen Goldamalgams (Kasanzeff) 611. Kaliumgoldselenocyanat (Clarke) 658.

Platin.

Thaliumplatincyanid (Friswell und Greenawley) 37. Plato- und Diplatonitrite (Nilson) 211. Verh. des Wasserstoffplatinchlorids gegen Silbernitrat (Jörgensen) 212. Platinoxydul-oxyd (Jörgensen) 212 Auflösung des Platins in Schwefelsäure (Scheurer-Kestner) 442. Platojodnitrite (Nilson) 482. Verbindungen des Platins (Cochin) 535. Kaliumplatinselenocyanat (Clarke) 658. Neue Platinverbindungen (v. Meyer) 782. Lösungsmittel für Platinsalmiak (Böttger) 786.

Palladium etc.

Neue Verbindung des Palladiums (Deville und Debray) 387. Distociation der Oxyde aus der Platingruppe (Deville u. Debray) 682. Atomgewicht des Iridiums (Seubert) 786. Iridiumdoppelsalze (Seubert) 786.

Blei.

Neues Oxydationsproduct des Bleies (Debray) 261. Allotropisches Blei (Schützenberger)

531. Zersetzung des schwefelsauren Bleioxyds durch Chlornatrium (Matthey) 705.

Silber.

Gegenw. von Sauerstoff im metallischen Silber (Dumas) 138. 611. Verh. des Wasserstoffplatinchlorids gegen Silbernitrat (Jörgensen) 212. Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen (Eder) 290. Verh. des Chlor- und Bromsilbers gegen Licht (Lea) 290. Ammoniumsilberjodid (Lea) 467. Reduction des Chlorsilbers durch Metall (Tommasi) 595. Silberschwamm (Böttger) 786.

Quecksilber.

Gelbes Quecksilberoxyd (Gille) 559. Verbesserte Bereitung des gelben Jodquecksilbers (Le Canu) 559.

Kupfer.

Doppelsalze des unterschwefligs. Kupferoxyduls (Kessel) 68. Darst. von Kupferchlorür (Thomas) 136. Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer (Pickering) 163. 434. Eigensch. der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu absorbiren (Lietzenmayer) 243. Einw. von Salzsäure auf Kupfersulphat (Hensgen) 296. Eine allotropische Modification d. Kupfers (Schützenberger) 482. Darst. verschiedener Kupferoxychloride (Burghardt) 535. Occlussion von Wasserstoff im Kupfer (Johnson) 658. Doppelsalze des unterschwefligs. Kupferoxyduls (Kessel) 505.

Wismuth.

Wismuthverbindungen (Muir) 370. 453. Verhältniss des Wismuths bei seinem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand (Marx) 431.

Molybdän.

Atomgewicht des Molybdäns u. phosphormolybdänsaure Salze (Rammelsberg) 18.

Titan.

Einwirk. von Sulphurylhydroxylchlorid auf die Chloride des Titans, Antimons, Zinns u. Siliciums (Clausnitzer) 392.

Vanad.

Sulphate des Vanadtetroxydes (Gerland) 147. Sulphate des Vanadpentoxyds (Gerland) 194. Fluorverbindungen des Vanadins (Baker) 658. 771.

Niob.

Metallisches Niob und ein neues Niobchlorid (Roscoe) 163.

Legirungen.

Schmelzung und Dichte gewisser Legirungen v. Silber und Kupfer und von Gold und Kupfer (Roberts) 179. Eigenschaften der Metalllegirungen (Wiedemann) 243. Gallium-Aluminiumlegirungen (Boisbaudran) 483. Darstellung von Manganlegirungen (Biermann) 592.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Destillation von Terpentinöl und Kohlenstofftetrachlorid durch eingeleiteten Wasserdampf (Naumann) 20. Einw. von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf zweiatomige zweibasische Säuren (Anschütz) 37. Destillation von Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin (Naumann) 69. Einw. von Säurechloriden auf Abkömmlinge von Amiden (Hübner) 130. Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür (Limpricht) 184. Zur Geschichte der Nitroverbindungen (Laubenheimer) 243. Löslichkeit einiger organischen Säuren in Alkohol und Aether (Bourgoin) 243. Atomvolume und spec. Gewichte organischer Verbindungen (Hermann) 276. Wirkungsart des Cyankaliums auf organische Halogenverbindungen (Claus) 338. Addition von Bromwasserstoff mittel seiner Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (Anschütz und Kinnikutt) 611. Polymerisation des Vinylbromürs durch das Licht (Lwow) 628. Aetherification primärer Alkohole (Mentschutkin) 690. Hydroxylirung durch directe Oxydation (Meyer) 787.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. d. Wasserdampfes auf Kohlenwasserstoffe bei Rothglühhitze (Coquillon) 468.

Oxydation des Isopropylacetylens (Flawitzky u. Kriloff) 262. Verh. des Acetylens gegen conc. Schwefelsäure (Zeisel) 338. Hexoylen aus Mannit (Hecht) 545. Diallylen, ein neuer nicht gesättigter 6-werthiger Kohlenwasserstoff (Henry) 642.

Unvermögen des Propylens, sich mit Wasser zu verbinden (Linnemann) 18. Constitution des Amylens aus Gährungsamylalkohol (Eltekoff) 18. Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf zwei isomere Butylene und auf die Olefine im Allgemeinen (Le Bell) 18. Aethylenbildung durch Einw. von Natrium auf Aethylenchlorid (Eltekoff) 18. Abscheidung von Haloidwas-

serstoffelementen aus den Haloidverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (Eltekoff) 85. Valerylen aus dem käuflichen Amylen (Eltekoff) 86. Uebergang des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen (Flavitzky) 86. Einw. von Natrium auf Monochloräthylenchlorür (Brunner u. Brandenburg) 179. Verschiedene Amylene (Wischnegradsky) 194. Umwandl. der bromirten Kohlenwasserstoffe d. Aethylenreihe in Säurebromide der Fettreihe (Demole) 227. 276. Darst. des Amylens (Etard) 243. Neue Synthese d. Olefine (Eltekoff, Buttlerow) 290. 291. Einw. von Fluorbor auf Aethylen (Landolph) 293. Tetramethyläthylen (Pawlow) 338. Darst. von normalen Dimethyläthylen (Le Bel u. Greene) 370. Isomerie der Amylene (Wischnegradsky) 403. Monochloracetylen (Wallach u. Bischof) 434. Polymerisation des Aethylenoxyds (Wurtz) 468. Amylene (Flawitzky) 515. Cyanäthylen (Nevole u. Tscherniak) 545. Darst. des Aethylens u. einiger Aethenverbindungen (Erlenmeyer) 562. Oxydationsproducte des Hexylens aus Mannit (Hecht) 580. Einw. von Kalk, Zinkoxyd oder Magnesia auf Gemische von Isobutylen und Trimethylcarbinoljodür (Lermontoff) 611. Darst. von Trimethylenbromür (Bogomolez) 611. Hexylen aus Dimethylpropylcarbinol (Jawein) 628. Umwandl. von $CHBr = CHBr$ in $CH_2Br - CO Br$ mittels freien Sauerstoff (Demole) 643. Oxydation ungesättigter Brom-, Chlor- und Chlorbromkohlenwasserstoffe (Demole u. Dürr) 648. Isomerie in der Propylenreihe (Reboul) 658. Einw. von Oxydationsmitteln auf d. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (Zeidler) 676. Oxydation von Hexylenbromür und Monobromhexylen (Hecht) 676. Nitrobutylen (Haitinger) 705. Ueberführung des Dibromäthylens in ein Keton mit 4 Atom Kohlenstoff (Demole) 753.

Darst. des Methylallyls (Grosheintz) 244. Umwandl. der Alkyljodüre in Alkylene (Eltekoff) 291. Oxydation des Diallyls mit Chromsäuremischung (Sorokin) 611. Constitution des Diallyls (Henry) 628. Oxydationsproducte d. β Hexyljodürs (Hecht) 676.

Flüssiges Methan (Cailletet) 35. Natur d. Kohlenwasserstoffe, welche durch Einw. von Säuren auf manganhaltige Spiegeleisen entstehen (Cloëz) 37. Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane (Städel) 434. Darst. flüssiger u. gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch Einw. von reinem Wasser auf eine kohlenstoffhalt. Legirung von Eisen u. Mangan (Cloëz) 483. Halogensubstitutionsproducte d. Aethans und Aethylens (Städel) 753. Chlorbrom- und Bromsubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens (Densel) 753. Hexachlorkohlenstoff (Hahn) 753.

Primäres Isonitrobutan (Züblin) 100. Normalnitrobutan (Züblin) 100. Neue Bildungsweise des Nitroäthans (Lauterbach) 629.

Einwirk. von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Tönnies) 690. Diazoverbindungen der Fettsäurereihe (Zorn) 705.

Einw. von Chlorkohlensäureäther auf sauerstoffhaltige Haloidverbindungen der fetten Reihe (Kelly) 643.

Einw. der wasserfreien Oxalsäure auf primäre, secundäre und tertiäre Alkohole (Cahours und Demarçay) 404.

Zersetzung concentrirter alkoholischer Lösungen von schwefliger Säure bei höherer Temperatur (Pagliani) 194. 595. Alkohol im Steinkohlentheer (Vincent u. Delachanal) 235. Das alkoholische Kali (Maumené) 387. Aethylalkohol im Steinkohlentheer (Witt) 415. Zersetzg. d. Aethylalkohols durch Chlorzink bei hohen Temperaturen (Greene) 469.

Alkohole.

Trennung des Isopropyläthylalkohols von dem Methyläthyläthylalkohol (Etard) 163. Amylalkohol (Le Bel) 276. 643. Isopropyl-, Normalbutyl- u. secundärer Amylalkohol in Kartoffelfuselöl (Rabuteau) 721.

Methylisamylcarbinol (Rohn) 245.

Darstellung von Diallylpropylcarbinol (Saytzeff) 628.

Darst. des Glykols (Stempnewski) 562. Einw. von Sulphurylchlorid auf Aethylenalkohol (Reinhard) 581.

Darst. von Propylglykol (Hartmann) 227. Verh. des Propylglykols bei höherer Temperatur (Linnemann) 454. Neue Methode zur Darst. des Propylglykols (Hanriot) 469. Propylenglykol (Flawitzky) 611.

Amylalkohole (Wischnegradsky) 194. Spaltung des Isopropyläthylglykols (Flawitzky) 262. Oxydationsproducte des Amylenglykols (Flawitzky) 405.

Tetramethyläthylenglykol (Pawlow) 338. Oxydationsproducte des Hexylenglykols aus Mannit (Hecht u. Münier) 580. Einw. von Schwefelsäure auf Tetramethyläthylenglykol (Pawlow) 611.

Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit (Sauer und Ador) 73. Einwirkung schmelzenden Kalis auf Glycerin (Herter) 580. Umwandlg. von Glycerin in Zucker (Liebermann) 100.

Quercit, ein fünfsäuriger Alkohol (Homann) 194.

Eigenthüml. Reaction gewisser polyatomiger Alkohole (Klein) 291. Reactionen des Borax und der Borsäure bei Gegenwart von Mannit (Klein) 291. 387.

Verbindungen des Quercits (Prunier) 213. 722. Einwirk. von kaustischem Kali auf d. Quercit (Prunier) 562.

Isodulcit (Dale u. Schorlemmer) 295.

Säuren.

Flüchtige Säuren des Crotonöles (Schmidt und Berendes) 276. Einwirk. von Zinkmethyl auf Bromanhydride der Monobromsäuren der α-Reihe (Kaschirsky) 498. Säuren des Holzessigs (Krämer u. Grodski) 643.

Darst. von Ameisensäure (Merz u. Tibiricá) 116.

Katalytische Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf ein Gemenge von Brom u. Essigsäure oder Ameisensäure (Hell u. Mühlhäuser) 213.

Essigsäuredibromid (Hell und Mühlhäuser) 116.

Saure Acetate (Villiers) 180. Dampfdichte der Essigsäure (Horstmann) 227. Trichloressigsäureanhydrid (Clermont) 228. Ueberführung d. Acetylcyanids in die zugehörige Ketonsäure $C_5H_4O_3$ (Claisen u. Shadwell) 887. Nitrosopropionsäure (Meyer und Züblin) 420. Constitution des Dampfes der Essigsäure (Horstmann) 629. Synthese der Brenztraubensäure (Claisen u. Shadwell) 705.

α-Dichlorpropionsäure (Beckurts und Otto) 69. Krystallform der beiden physikalisch-isomeren Modificationen der β-Dibrompropionsäure und des Barium- u. des Kupferpropionates (Zepharovich) 484. Verh. der β-Dibrompropionsäure gegen Jodkalium (Linnemann und v. Zotta) 498.

Chlorbuttersäure (Balbiano) 276. 611. Darst. von Gährungsbuttersäure (Pribram) 599. Einwirkung von Chlor auf Isobuttersäure (Balbiano) 106.

Diamidovaleriansäure (Jaffé) 98. Isopropylessigsäure u. deren Abkömmlinge (Schmidt u. Sachtleben) 383. Isobutylameisensäure (Schmidt u. Sachtleben) 659.

Isobutylessigsäure (Rahn) 245. Capronsäuren aus Diäthylcarbinol und Methylpropylcarbinol (Saytzeff) 388.

Isoheptylsäure aus β-Hexyljodür (Hecht u. Münier) 786.

Sichtbarmachung einer krystallinischen Structur im Bienenwachse (Böttger) 575. Aethylidendisulphosäure (Guareschi) 690.

Butylnitrolsäure (Züblin) 100. Nitrirte von den Ketonen derivirende Säuren (Chancel) 531. Unters. über die Cacaobutter (Kingzett) 49. 306.

Substitution des Schwefels für Sauerstoff in der fetten Reihe (Dupré) 292. Methyltaurin, Methyltaurocyamin und Taurocyamin (Dittrich) 739.

α-Monochlorakrylsäure aus α-Dichlorpropionsäure (Beckurts und Otto) 49. β-Monobromakrylsäure aus Brommilchsäure - Chloralid (Wallach u. Reinke) 116. Verh. des akryls. Natrons gegen wässrige u. schmelzende alkalische Basen (Erlenmeyer) 388.

Methylcrotonsäure (Rücker) 49. Zur Geschichte der Methylcrotonsäure (v. Miller) 69.

Angelicasäuren verschiedenen Ursprungs (v. Miller) 690.

Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$. (Becker) 676.

Hexinsäure (Demarçay) 434. 454 Heptinsäure (Demarçay) 434. 454. Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$ (Kraft) 676.

Oxydationsproducte der Stearolsäure (Limpach) 194.

Glykolid (Norton und Tscherniak) 499. Darst. der Glykolsäure (Plimpton) 317.

Tribommilchsäure (Wallach und Reincke) 116. Zur Geschichte d. Aethylenmilchsäure (Erlenmayer) 371. Fünffach-Schwefelphosphor auf Milchsäure (Böttinger) 643. Monosulphonmilchsäure (Böttinger) 706.

Normale Aethyloxybuttersäure (Duvillier) 181. Normale Methyloxybuttersäure (Duvillier) 418. Directe Oxydat. d. Isobuttersäure (Meyer) 787.

Wirkung der Fäulniss auf Leucinsäure (Stolnikow) 277.

Salze und Abkömmlinge d. Hydroxycaprylsäure (Brand) 419. Amidotrimethyloxybuttersäure (Heintz) 629.

Glyoxylsäure aus Dibromessigsäure (Petriew) 293.

Dimethylamidophenylglyoxalsäure (Michler und Hanhardt) 100. Zur Kenntniss der Glyoxylsäure (Böttinger) 706. Neue Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure (Claisen und Morley) 707.

Mucobromsäure (Jackson und Hill) 228. 722.

Monobrommalonsäure (Petriew) 293. Chem. Natur der Mesoxalsäure (Petriew) 293.

Einwirkg. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleinsäureanhydrid (Anschütz) 38.

Cyankalium und Dibrombernsteinsäureäther (Claus und Calliess) 317. Asparaginsäure aus Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) 437.

Einwirkg. von Brom auf Brenzweinsäure (Bourgoin) 49. Synthese der Brenzweinsäure mittels α-Methylacetsuccinsäureester (Kressner) 515. Fünfach-Schwefelphosphor auf Brenzweinsäure (Böttinger) 643.

Symmetrische Dimethylsuccinsäure (Hardtmuth) 516. Aethylsuccinsäure (Huggenberg) 534.

Synthese der Pimelinsäure (Bauer und Schuler) 69. 100. 722. Synthese der Glutarsäure u. α-Methylglutarsäure (Wislicenus und Limpach) 516. Oxyhexinsäure (Demarçay) 454. Oxyheptinsäure (Demarçay) 434. 454. Pyrotritarsäure (Harrow) 611. 707.

Reciproke Umwandlung der Fumar- und Aepfelsäure und Darst. der inactiven Aepfelsäure (Jungfleisch) 677. Einw von Jodäthyl auf maleinsaures und fumarsaures Silber (Anschütz) 705.

Glycerinsäureanhydrid (Sokoloff) 405.

Bildung von α-Dichlorpropionsäure aus Brenztraubensäure (Beckurts und Otto) 277. Verbindungen der Pyrotraubensäure mit den Sulphiten d. Alkalien und alkal. Erden (Clewing) 499. Fünffach-Schwefelphosphor auf Brenztraubensäure (Böttinger) 643. Diesinsäure (Maumené) 643.

Tartronsäure (Demole) 3. Darst. der Tartronsäure (Petriew) 293.

Künstl. Aepfelsäure aus Fumarsäure (Linnemann u. Loydl) 484.

Citramalsäure (Morawski) 595.

Synthese der Tricarballylsäure (Miehle) 195.

Tricarballylsäure im Rübensafte (v. Lippmann) 421. Darst. von Allylbromid (Grossheintz) 659.

Traubensäure (Städel) 771.

Carbopyrotritarsäure (Harrow) 611. 707.

Die ammoniakalischen Citrate (Landrin) 499.

Carbokomensäure - und Carbogallussäureäther (Drechsel u. Möller) 306.

Trockene Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure (Bell und Lapper) 49. Specifische Drehung des Rohrzuckers (Tollers) 787.

Dehydroschleimsäure (Heinzelmann) 659.

Monobrompyroschleimsäure (Schiff u. Fassinari) 454. Einw. von Brom auf Brenzschleimsäure (Tönnies) 562. Derivate des Pyrols u. Const. ders. (Bell) 3.
Pyroxanthin (Hill) 323. Nitroso- u. Oxynitrosofurfurin (Schiff) 611.

Aether.

Einfl. der Isomerie unter den Alkoholen u. Säuren auf die Esterbildung (Menschutkin) 38. Aetherbildung der organischen Säuren mittels Salzsäure (Henry) 69. Zersetzung eines zusammengesetzten Aethers durch einen Alkohol (Duvillier) 418.
Einw. von Methyljodid auf Schwefel (Klinger) 3. Vergleichung des Diäthylcarbinoljodürs mit dem Jodanhydrid des daraus dargestellten Amylens (Saytzeff) 338. Neue Bildungsweise des Aethyloxyds (Greene) 469. Einwirk. von Chlor auf Aethylbromid (Lescoeur) 580. Einwirkung von Wasser auf die Haloidverbindungen der Alkoholradicale (Niederist) 706.
Verh. von Tetrachloräther gegen Cyankalium u. alkohol. Kali (Busch) 306. Ein Hydrat des Aethers (Tannert) 338. Abkömmlinge des Tetrachloräthers (Paterno) 484. Vinyläthyläther (Wislicenus) 500.
Umwandlung einfacher und gemischter Aether in Alkohole (Eltekoff) 19. Gebromte und gechlorte Essigsäureäthyläther (Kessel) 69. Diallylacetessigester u. seine Derivate (Wolff) 50. Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper (Meyer) 100. Einw. von Natrium auf Aethoxacetsäureäthylester (Conrad) 179. Spaltung des Acetessigesters und seiner Alkylsubstitutionsproducte durch Basen (Wislicenus) 195. Nitrosoacetessigester (Meyer u. Züblin) 228. Isobutylacetessigester (Rohn) 245. Bildung d. Dichloressigäthers aus Chloral (Claus) 338. Cyankalium u. Dichloressigäther (Claus und Weiss) 338. 546. Schwefelsäure- und Isäthionsäureäthylester (Stempnewsky) 339. Einw. von Sulphurchlorid auf Acetessigäther (Allihn) 371. Nitrosopropionsäureäther (Meyer und Züblin) 420. Einw. von PCl_5 auf Oxalsäureäther (v. Richter) 446. Milchsäuretrichloräthylidenäthan (Nencki) 486 Verh. von Chlorameisenäther geg. Kaliumcyanat (Wilm) 563. Isopropylborat (Councler) 563. Neue Darstellungsweise d. Glykolsäureäthers (Norton u. Tscherniak) 629. Azobenzolacetessigsäure (Züblin) 677.
Derivate d. Isobutylacetylessigesters (Demarçay) 434. 454. Einw. von fein vertheiltem Silber auf reinen aus krystallisirter Säure dargestellten Monobromisobuttersäureäthylester (Hell) 495. α-β-Dimethylsuccinsäureester (Hardtmuth) 516. Darst. einfach und zweifach substituirter Acetessigester (Conrad u. Limpach) 532. α-Aethylacetsuccinsäureesters (Huggenberg) 533. Einw. von Ammoniak auf Acetessigäther (Precht) 595.
Verh. der Haloidverbindungen der Olefine zu Wasser u. Bleioxyd (Eltekoff) 516. Aethylenmonoborat (Councler) 563.
Trichloracetal (Byasson) 611.
Neuer Aether des Glycerins (Göttig) 4. Isomeres des Monochlorhydrins von Glycerin (Hanriot) 469.
Einwirk. von Oxydationsmitteln auf conc. Mannitlösungen (Giglioli) 659.

Aldehyde.

Nebenproducte bei der Aldehydbereitung nach Piria (Pagliani) 86. Einw. von Fluorbor auf Aldehyde (Landolph) 563.
Ammoniakal. Chloralderivate (Pinner) 20. Ammoniakalische Chloralderivate (Schiff u. Tassinari) 20. Einw. von alkoholischem Kali auf Chloroform (Berthelot) 148. Dissociation des Chloralhydrates (Moitessier und Engel) 401. Einwirk. der Wärme auf Aldol (Wurtz) 629. Thialdin und Carbothialdin (Guareschi) 644. Chloralid und chloralidartige Verbindungen (Wallach) 644. Einw. des alkohol. Kalis auf Bromoform (Long) 722. Methylaldehydbildung (Hofmann) 722. Thialdehyde (Klinger) 38. 533. Verh. von Acethylchloralalkoholat geg. Cyankalium und alkohol. Kali (Busch) 306. Darst. von Bromal (Guyot) 591. Butylchloracetylcyanhydrat (Pinner u. Klein) 691. Destillation d. Ricinusöles im luftverdünnten Raume (Kraft) 69.
Constitution des Benzols (Fittica) 644.
Reduction d. Ellagsäure durch Zinkstaub (Barth u. Goldschmiedt) 328. 470. 724.

Ketone.

Einwirkung von Fluorbor auf Ketone (Landolph) 563.
Pentabromaceton (Benedikt) 101. Nitrosomethylaceton (Meyer u. Züblin) 420. Synthese des Akroleins (Linnemann u. Völker) 486.
Nitrosomethyl- u. Nitrosoäthylaceton (Meyer u. Züblin) 228.
Derivate d. Allylketons (Crow) 148. Dipyrotartrylaceton (Bourgoin) 307. Nitrosoäthylaceton (Meyer u. Züblin) 420.

Mercaptane.

Oxydationsproducte der Dialkylsulphide u. ähnlicher Verbindungen (Beckmann) 644. Einw. der Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan (Schmitt u. Mittenzwey) 764.

Metallorganische.

Einw. von Bromacetylbromid auf Zinkäthyl und Zinkmethyl (Winogradoff) 262.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulphine.

Einw. von unterbromigs. Alkalien auf Ammoniumsalze, Harnstoff u. Oxamid (Foster) 629. Ursache der Entstehung des Vinyldiacetonamins (Heintz) 262. Amylidenamin-Silbernitrat (Mixter) 307. Triisobutylamin (Sachtleben) 435. Bildung tertiärer Aminbasen bei d. Synthese organischer Säuren (Schmidt) 435. Physikal. Isomerie amidartiger Derivate des Hydroxylamins (Lehmann) 456. Methylenmethylamin (Romeny) 456. Directe Umwandl. des Isobutyljodürs in Trimethylcarbinolamin

(Linnemann und Brauner) 470. Trimethylglyceramin (Hanriot) 501. Einw. von Blausäure auf salzs. Diacetonamin (Heintz) 630. Benzaldiacetonamin (Heintz) 645. Vanillodiacetonamin (Heintz) 754.

Aethylidenimid-Silbernitrat (Liebermann und Goldschmidt) 131. Monochloräthylacetamid (Norton u. Tscherniack) 533 Aethylidenimid-Silbernitrat (Goldschmidt) 595.

Festes Dichlorpropionitril (Beckurts u. Otto) 69. Cyanmethyl im Steinkohlentheer (Vincent und Delachanal) 235. Aethoxyacetonitril (Norton und Tscherniak) 612. 691. Umwandlung der Nitrile in Imide (Pinner u. Klein) 690.

Salze des Trimethylsulphins (Blaikie u. Brown) 388.

Kohlenhydrate.

Stärke (Musculus u. Gruber) 563. 677. Identität d. Inuline verschiedenen Ursprungs (Lescoeur und Morelle) 645. Reaction von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke (Salomon) 802.

Löslichkeit des Zuckers in Wasser (Comtonne) 4. 163. Melezitose (Villiers) 179. Constitution der isomeren Rohrzucker (Berthelot) 179. Identität des Muskelinosits u. der vegetabilischen Zucker von gleicher Zusammensetzung (Tanret und Villiers) 240. Die geschmolzene glasige Saccharose (Morin) 435. Einw. verschiedener Substanzen auf den krystallisirbaren Zucker (Pellet) 472. Glykose (Hesse) 534. Zur Charakteristik der beiden näheren Milchzuckerabkömmlinge (Fudakowski) 546. Phlorose (Hesse) 546. Isodulcit (Berend) 645. Constitution der inactiven Glykose im Rohrrohzucker und den Melassen (Gayon) 677. Verbindungen des Traubenzuckers m. Kupferoxydhydrat (Müller u. Hagen) 707. Synanthrose im Roggensamen (Müntz) 819. Nitroverbindungen der Cellulose (Wolfram) 792.

Cyanderivate.

Cyanverbindungen (Phillips) 70. Wirkungsweise der Blausäure (Wallach) 116. Ferrocyanwasserstoffverbindgn. d. Aminbasen (Fischer) 148. Einführung von Cyangruppen in organ. Verbindungen u. Zers. organ. Cyanide (Claus) 277. Einw. von Chlor auf Nitroprussidsalze (Davy) 678.

Einwirkung von Sulphocyansäure auf Alkohole (Blankenhorn) 228. Aufeinanderwirkung von Aceton, Cyankalium, Schwefelcyankalium, Wasser u. Salzsäure (Urech) 323.

Zwei neue isomere Cyanursäuren (Herzig) 678.

Umwandlung des Cyanamids in Ammelid (Cech und Dehmel) 229. Säurecyamide (Mertens) 277. Geschwefeltes Dicyandiamin (Rathke) 501.

Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze (Kamenski) 371. 708. Bildung des Melamins aus Guanidin (Nencki) 435. Einw. von Jod auf kohlensaures Guanidin u. Nitrosoguanidin (v Rechenberg) 470. Guanidinkohlensäureäther (Nencki) 471. Neue Synthese d. Glykocyamins (Nencki u. Sieber) 659.

Kohlensäurederivate.

Sulphhydantoinsäure (Maly) 4. Acetylenharnstoff (Böttinger) 38. 787. Sulphinverbindungen d. Thioharnstoffs (Bernthsen u. Klinger) 323. Synthese der Cyanacetylharnstoffe und des Murexoins (Mulder) 612. Einw. von Trichlormilchsäure auf Harnstoff (Cech) 436. Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf Harnstoff (Fenton) 471. Trimethylcarbinamin (Rudneff) 516.

Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss (Salomon) 375. Aldehydderivate von Harnstoffen (Schiff) 456. Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Harnäure (Seligsohn) 456. Dimethylharnsäure (Mabery u. Hill) 645. Zur Harnsäureformel (Hill) 724. (Fittig) 787.

Reihe der aromatischen Körper.

Allgemeines.

Molecular gewichtsbestimmungen (Knecht) 100.

Einw. von Metallchloriden auf gewisse Kohlenwasserstoffe (Smith) 163.

Kohlenwasserstoffe.

Hydrogenisation des Benzols und der aromatischen Verbindungen (Berthelot) 282. Thymolderivate (Barth) 371. Neue Methode d. Synthese von Kohlenwasserstoffen (Landolph) 487. Bromirung m. aluminiumbromidhaltigem Brom (Gustavson) 614.

Einw. feuchter Luft auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium (Friedel u. Crafts) 149.

Einw. von Chlorcyan auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium (Friedel u. Crafts) 149. Einwirkung von Aethylchlorid auf Benzol bei Gegenw. von Chloraluminium (Albright, Morgan u. Woolworth) 371. Directe Verbindung von Sauerstoff und Schwefel mit Benzol (Friedel u. Crafts) 372. Directe Fixation von Kohlensäure, schwefliger Säure u. Phtalsäureanhydrid durch Benzol (Friedel und Crafts) 516. Einw. einbasischer Säureanhydride auf Benzol bei Gegenw. von Chloraluminium (Friedel u. Crafts) 595. Einwirk. von Thionylchlorid auf Benzol (Böttinger) 678. Einw. von Metallchloriden auf ein Gemenge von Benzylchlorid u. Benzol (Friedel u. Crafts) 678.

Verh. von Dinitrobenzol gegen Schwefelwasserstoff (Beilstein u. Kurbatow) 70. Einw. von Kaliumsulphhydrat auf Dinitrochlorbenzol (Beilstein u. Kurbatow) 339. Einw. von Ammoniumsulphid auf das symmetr. Dichlornitrobenzol (Beilstein u. Kurbatow) 501. Phenoldidiazobenzol (Caro und Schraube) 558. Chlorderivate des Benzols (Beilstein und Kurbatow) 564. Orthodinitroverbindungen (Laubenheimer) 581. Additionsproducte des Trinitrobenzols und anderer Nitroverbindungen (Hepp) 596.

Benzoldisulphoxyd (Pauly u. Otto) 131. Tetranitroxysulphobenzid (Annaheim) 724. Darstellung des Azobenzols aus Anilin (Schmitt) 755.

Derivate der Metadisulphobenzolsäure (Hein-

zelmann) 149. Carbaminsulphoessigsäure (Nencki) 293. Einw. von salpetriger Säure auf Benzolsulphinsäure (Königs) 388. Neue Synthese der Benzolschwefelsäure und benzolschwefligen Säure (Friedel und Crafts) 516. Azoxy-, Azo(u. Hydroazoverbindungen (Limpricht) 546.

Einwirkung d. Chlorkohlenoxyds auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium (Ador und Crafts) 100. 131. Metaazotoluol (Barsylowsky) 116. p-Toluoldisulphoxyd (Pauly und Otto) 131. Directe Oxydation von Toluol zu Kresol (Friedel u. Crafts) 372. Zur Constitution der Benzolderivate (Wroblewski) 546. Derivate der Toluoldisulphosäure (Brunner) 691.

Xylolsulphonsäuren (Jacobsen) 179. Eine gebromte α-Metaxylolsulphonsäure (Weinberg) 546. Xylole (Ador u. Rilliet) 708.

Darstellung von Mesitylen (Armstrong) 708.

Constitution der Pseudocumenolsulphonsäure (Reuter) 179. Derivate der Pseudocumolsulphonsäure (Radloff) 179.

Constitution des Durols (Reuter) 179. Chlorcymol aus Thymol (v. Gerichten) 277. Chlorcymol aus Thymol (Remsen) 487. Stellung von Chlor u. Brom im Cymolkern bei directer Chlorirung u. Bromirung von Cymol (v. Gerichten) 494. Darst. von Durol aus Benzol u. Methylchlorid (Friedel u. Crafts) 581. Cymol (Kraut) 546. Chlordinitrocymol, Bromdinitrocymol u. sog. festes Nitrocymol (v. Gerichten) 564. β-Chlorcymol aus Thymol (v. Gerichten) 755.

Oxydation des Aethyltoluols und ähnlicher Substitutionsproducte (Morse u. Remsen) 213.

Oxydation von Ditolyl (Carnelley) 38. 179. 353. Benzerythren (Schultz) 179. Aetherification der Phenole (Menschutkin) 406.

Phenole und Chinone.

Darst. von Phenol durch directe Oxydation von Benzol (Friedel u. Crafts) 149. Hexamethylbenzol (Le Bel u. Greene) 659. Darstellung von Cymoläthylen (Aethylcymol) (Landolph) 487.

Einw. von Tetrachlorkohlenstoff auf substituirte Phenole (Hasse) 131.

Diphenoläthan (Fabinyi) 229. Jodabkömmlinge der Phenole (Kämmerer und Benzinger) 354. Einw. von Benzotrichlorid auf Phenole (Doebner) 596. Einw. schmelzender Alkalien auf Benzolsulphonsäure (Degener) 631.

Metachlorphenol (Uhlemann) 581.

Dinitroparadibrombenzole und Derivate (Austen) 596.

Einw. von Brom auf das Triamidophenol (Weidel und Gruber) 20. Neue Darstellungsweise der Acetylamidophenole (Morse) 213.

Azophenole (Weselsky u. Benedikt) 293.

Sulphosäure des symmetrischen Tribrombenzols (Bässmann) 263. Bromderivate d. Metamidosulphobenzolsäure (Langfurth) 263. Gebromte Sulphobenzolsäuren (Limpricht) 263. Einw. v. Brom auf Phenoldisulphosäure (v. Schmidt) 271. 471. 724. Synthese der aromatischen Sulphone aus d. Chloranhydriden v. Sulphonsäuren u. Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid (Beckurts und Otto) 324. Neue Phenoldisulphonsäure (Senhofer) 691.

Benzoylphenol (Doebner u. Stackmann) 50. Bestandtheile des Corallins (Zulkowsky) 277. 743. 761. Aurin (Dale u. Schorlemmer) 421, 708. Zur Geschichte der Rosolsäure u. ihrer Beziehungen zum Rosanilin (v. Wagner) 518. Bildung des rohen Corallins (Gukássianz) 597. Bildung von Dioxybenzophenon aus Aurin und umgekehrt (Caro und Graele) 645. Dioxybenzophenon aus Rosanilin (Liebermann) 678.

Directe Darst. von Kresol aus Toluol (Friedel u. Crafts) 372. Darst. der drei isomeren Kresole (Tiemann und Schotten) 436. Benzylkresol (Paternò u. Mazzara) 645. Neue Kresolsulphosäure (Brunner) 691.

Xylenole (Jacobsen) 179.

Dithymoläthan (Steiner) 229. Einw. von Aminen auf gechlorte Chinone (Neuhöffer u. Schultz) 4. Chinonamine (Schultz) 4. Darst. der Chinone und Hydrochinone (Nietzki) 50. Formel des Chinhydrons (Wichelhaus) 50. 70. Zur Kenntniss der Chinhydrone (Nietzki) 70. Formel des Chinhydrons (Liebermann) 70. Pseudocumenol (Reuter) 179. Tetrajoddiphenylenchinon (Kämmerer u. Benzinger) 354. Darst. des Chinons (Nietzki) 564.

Polythymochinon (Liebermann) 132.

Chinonartiger Körper von Agaricus atrotomentosus (Thörner) 354.

Constitution der Dioxybenzole (Fischli) 691.

Mononitrobrenzcatechin (Benedikt) 263. Methylennitrobrenzkatechin (Jobst u. Hesse) 534.

Nitranilsäure (Nietzki) 132. Nitroderivate der Hydrochinone (Nietzki) 324. 678. Einige Derivate des Dimethylhydrochinons (Habermann) 339. 547.

Dihydroxylbenzolmonosulphosäure (Senhofer) 691.

Einw. der Salzsäure auf Resorcin (Barth u. Weidel) 373. Einw. von Oxalsäure auf Resorcin (Gukassianz) 597. Pentahalogenderivate des Resorcins (Claassen) 679. Pentabromresorcin (Benedikt) 708.

Pentahalogenverbindungen des Orcins (Claassen) 679.

Derivate des Hydrotoluchinons (Nietzki) 632.

3-säurige Phenole im Buchenholztheeröl und Ursprung des Cedrirets (Hofmann) 247. Farbabkömmlinge der Pyragallussäureäther (Hofmann) 691. Cörulignonderivate (Ewald) 708.

Einwirkung von Brom auf Phloroglucin (Benedikt) 101. Trinitrosophloroglucin (Benedikt) 324. 724.

Alkohole.

p-Jodbenzylalkohol (Mabery und Jackson) 179. Cuminalkohol (Kraut) 546. Pinakone u. Pinakoline (Thörner u. Zincke) 179. 679.

Aether.

Aethyläther der Pyrogallussäure (Hofmann) 436. Cedriret der Aethylreihe (Hofmann) 436.

Azoxy-, Azo- u. Hydrazophenetole (Schmitt und Möhlau) 755.
Bromnitro- und Bromamidoanisole (Städel und Damm) 771.
Neue Derivate des Anisols (Perkin) 339. 534.
Einige Derivate des Dimethylhydrochinons (Habermann) 339. 547. Einige Derivate des Dimethylresorcins (Hönig) 454. 547.
Einwirkung von Jodwasserstoff auf den vom Chlorobenzol derivirenden Dioxymethyläther $C_6H_5 . CH (OCH_3)_2$ (Silva) 163. Parachlorbenzylchlorid und seine Derivate (Jackson u. Field) 471.
Fluoresceïncarbonsäure (Schreder) 356. 724. Hydrochinonphtalein (Ekstrand) 421. Diimidphtalein des Phenols (Baeyer und Burkhardt) 632.

Aldehyde.

Abkömmlinge des Paraoxybenzaldehyds (Herzfeld) 132. Resorcendialdehyd, Resorcylaldehyd und Abkömmlinge (Tiemann und Lewy) 150. Einw. von Fluorbor auf Benzaldehyd (Landolph) 293. Melilotol (Phipson) 357. Aldehydine (Ladenburg) 373. 709. 725. Oxytoluylaldehyde aus den isomeren Kresolen (Tiemann u. Schotten) 436. Abkömmlinge d. Parahomosalicylsäurealdehyds (Schotten) 456. Substituirte Benzaldehyde (Jackson u. White) 547. Nitrocuminol (Lippmann und Strecker) 379.

Säuren.

Einw. wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride (Gabriel u. Michael) 534. 756. Siedepunkt des Benzoësäureanhydrids (Anschütz) 38. Verh. der Benzoësäure im Organismus der Vögel (Jaffé) 38. Löslichkeit der Benzoësäure in Wasser (Ost) 421. Löslichkeitscurve der Benzoësäure (Bourgoin) 632.
Trisulphooxybenzoësäure (Kretschy) 324. 471. 724. Nitrobenzoësäuren (Fittica) 421. Isomere Nitro- u. Amidobenzoësäuren u. Chloranilbildung aus letzteren (Widnmann) 660. Benzoësäurederivate (Griess) 756.
Einw. von Benzoylchlorid auf Leucin (Destrem) 248. Hippursäureamyläther (Campani) 614. Extraction der Hippursäure (Cazeneuve) 708.
Ornithursäure (Jaffé) 38. 293. o-Azobenzoësäure (Griess) 39.
Sulphoparabrombenzoësäure (Böttinger) 278. Sulphoparachlorbenzoësäure (Cöllen) 278. Azobenzolsulphonsäuren (Claus und Moser) 436. Orthoazobenzoësäure (Claus und Mallmann) 436. Einw. rauchender Salpetersäure und salpetriger Säure auf Benzolsulphinsäure (Königs) 708.
p-Jod-α-Toluylsäure (Mabery und Jackson) 179. Oxydation der Xylolsulphosäuren (Iles und Remsen) 213. Zur Constitution der Metaxylolsulphonsäure (Jacobsen) 471. Einw. von Bromwasser u. salpetriger Säure auf Phenylglykokoll (Schwebel) 564. Substitutionsproducte der Mesitylensäure u. deren Constitution (Schmitz) 660.
Zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren (Kupferberg) 263. Verh. des Borax zu Salicylsäure und d. Borsäure zu Salicylsäure-Salzen (Jahns) 389. Verbindungen der Alkalien mit Salicylsäure (Hoffmann) 406. Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren in Wasser (Ost) 421.
Löslichkeitscurve der Salicylsäure (Bourgoin) 632. Dichlorsalicylsäure (Smith) 632. Oxydation der Cuminsäure durch übermangans. Kali (Meyer) 632.
Oxytoluylsäuren (Jacobsen) 278. 373. Oxytoluylsäure aus Parasulphamintoluylsäure (Iles u. Remsen) 324. Oxyparatoluylsäure (v. Gerichten u. Rössler) 421. 709. Oxytoluylsäuren aus den isomeren Kresolen (Tiemann u. Schotten) 436.
Tyrosin aus Kürbiskeimlingen (Schulze u. Barbieri) 437. Isooxycuminsäure aus Carvakrol (Jacobsen) 547. Thymoxycuminsäure (v. Barth) 692. 709. Oxypropylbenzoësäure (Meyer und Rosicki) 787.
Zur Geschichte der Dioxybenzoësäure (Barth) 564. 709. Reduction der Aldehydooxybenzoësäuren (Reimer) 436.
Protocatechusäure a. Paraoxybenzaldehyd (Herzfeld) 132. Dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure der Protocatechusäurereihe (Tiemann u. Matsmato) 196. Verh. von Sulphoxybenzoësäure gegen schmelzendes Kali (Remsen) 214. Oxydationsproducte der Protocatechusäure (Gruber) 341. 724. Zur Kenntniss der Glieder der Protocatechureihe (Tiemann) 406. Neuer Bestandtheil der Cotorinden (Jobst und Hesse) 534.
Krystallform einig. Hydrazinverbindungen (Arzruni) 373. Diacet-α-Homoprotocatechusäure (Nagai) 389. Abkömmlinge der methylirten Protocatechusäuren (Matsmato) 230.
Gallussaures und gerbsaures Eisen (Clark) 547. Ueber das Tannin (Pauli und Kingzett) 169. 502. Glykosidnatur des Tannins und Einwirk. von Arsensäure auf Gallussäure (Freda) 263.
Derivate der Phtalylessigsäure (Gabriel und Michael) 149. Phtalid (Hessert) 214. Isomere Nitrophtalsäure (Miller) 293. 516. Synthese der Phtalsäure (Guyard) 308. Azophtalsäure (Claus und May) 436. Derivate der Phtalylessig- und Phtalylpropionsäure (Gabriel und Michael) 534. Neutrale Aethyläther der gewöhnl. Nitrophtalsäure (Miller) 597.
Einwirkung von Chloroform auf α- u. β-Oxyisophtalsäure in alkalisch. Lösung (Reimer) 436.
Oxyphtalsäure (Miller) 597. (Jacobsen) 278. 373.
Neue Bildungsmethode d. α-Oxyisophalsäure (Iles u. Remsen) 373.
Neue Doppelsalze d Hydroxylamins (Meyeringh) 50. Phenyldicarbonsäure u. Oxytrimesinsäure (Ost) 589.

Amine, Amide, Imide, Nitrile, Phosphine etc.

Einw. von Benzotrichlorid auf tertiäre aromatische Basen (Dragendorff) 597. Aldehydderivate von Aminen (Schiff) 456. 709. Einwirkung der Aminchlorhydrate auf d. Glycerin (Persoz) 632.

Einw. von Natrium auf halogensubstituirte Aniline (Anschütz und Schultz) 20. Oxydationsproducte des Anilins u. Toluidins (Hoogewerf u. van Dorp) 63. 614. Dichloraniline (Beilstein und Kurbatow) 103. Zur Kenntniss des Dimethylanilins (Michler u. Gradmann) 116. Einw. d. Azoxybenzols auf primäre u. secund. Monamine (Girard u. Caventou) 150. Einw. von Baryt auf die Sulphoderivate des Violanilins (Girard) 163. p-Jodbenzylamine (Mabery u. Jackson) 179. Einw. von Jod auf d. phenylirten weissen Präcipitat (Rudolph) 179. Einwirk. von Chlorjod auf aromatische Amine (Michael u. Norton) 196. Zur Kenntniss des Rosanilins (E. und O. Fischer) 214. 373. 564. Eine Base $C_{10}H_{18}N_2$ (Böttinger) 229. 456. Verh. von Sulphurylchlorid u. Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin (Wenghöffer) 264. Aromatische Nitrosamine (Witt) 356. 436. 458. 519. Einw. von Kalium auf Anilin (Caventou u. Girard) 389. Verbindung organischer Basen mit Quecksilberchlorid (Klein) 436. 756. Neue Doppelverbindungen d. Pikramids (Mertens 456. Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen (Fischer) 487. Darst. von Methylanilin aus Trimethylphenylammoniumjodür (Merrill) 518. Eine Verbindung von Kobaltchlorür mit Anilin (Lippmann und Vortmann) 547. Rosolsäure und Rosanilin (Caro u. Graebe) 564. Anilinschwarz (Nietzki) 565. Einwirk. der Bleikammerkrystalle auf Anilin (Pabst und Girard) 582. Einwirkung der Halogenschwefelverbindungen auf Anilin (Schmidt) 597. Nitrirung des symmetrischen Dichloranilins (Beilstein und Kurbatow) 614. Einw. von Natriumamalgam auf Nitroparatoluidine in alkohol. Lösung (Buckney) 679. Einwirk. von Thionylchlorid auf Anilin (Böttinger) 679. Verbindungen von Nickel- und Kobaltchlorür mit Theerbasen (Lippmann und Vortmann) 680. Paraxylidin (Schaumann) 692. Einwirkung von Azoxybenzid und Azobenzid auf Monamine (Girard und Caventou) 692. Die drei isomeren Toluidine (Goldschmiedt) 709.

Methylviolet u. Diphenylaminblau (Brunner und Brandenburg) 20. Einw. von Schwefelammonium auf Pikramid (Norton und Elliott) 229. Aldehydine, eine neue Classe von Basen (Ladenburg) 373. 709. 725. Erkennung von Orthodiaminen ihren Isomeren gegenüber (Ladenburg) 374. Derivate der Phenylendiamine (Wundt) 456. o- und m-Toluylendiamin (Ladenburg) 725. Phenylaldehydine (Ladenburg u. Engelbrecht) 725.

Anhydrobenzamidotoluylsäure u. eine neue Ketonbasis (Stoddart) 229. Amidine (Wallach und Gossmann) 436. Amidine und Thiamide einbasischer organischer Säuren (Bernthsen) 456. Synthese organischer Basen (Ladenburg) 645. Amidine u. Thiamide einbasischer organischer Säuren (Bernthsen u. Trompetter) 787.

Ferrocyanwasserstoffverbindungen der Ammonium- und Hydrazinbasen (Fischer) 148. Hydrazinverbindungen (Fischer) 150. Aethylderivate des Phenylhydrazins (Ehrhardt und Fischer) 373.

Substituirte Thiamide (Leo) 117. Darst. der geschwefelten Amide (Hofmann) 229. Formeln d. Xylolsulphamide (Remsen) 324. Oxydation der Xylolsulphamide (Iles und Remsen) 324. 647. Einw. von Fünfach-Schwefelphosphor auf Säureamide (Bernthsen) 341. (Hofmann) 341. Oxydation der Xylolsulphosäuren (Iles und Remsen) 471. Dibrommetaxylolsulphonsäure (Jacobsen und Weinberg) 693. Oxydation der Metaxylolsulphamide (Jacobsen) 693.

Addition der Blausäure an Benzoylanilid (Cech) 230. Verh. von Sulphurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilide (Wenghöffer) 264. Einw. von Chlor auf Metachloracetanilid (Beilstein) 408. Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetanilid (Schmidt) 597. Organische Thioverbindungen (Wallach und Bleibtreu) 709. Imidothioäther (Pinner und Klein) 819.

Säureimidchloride (Wallach u. Gossmann) 436.

Umwandlung der Nitrile in Imide (Pinner und Klein) 40. 436. Umwandlung der Nitrile in Amide (Pinner und Klein) 180. Benzonitril (Wöhler) 647.

Einw. von Wasser auf Phosphenylchlorid (Götter u. Michaelis) 472.

Zinnphenylchlorid u. Derivate (Aronheim) 388. Organische Platinverbindungen (Cochin) 535.

Zur Kenntniss der aromatischen Sulphone (Michael und Adair) 196. Verh. von Phenylsulphid beim Schmelzen mit Schwefel (Friedel u. Crafts) 581.

Cyanderivate.

p-Jodbenzylcyanid (Mabery und Jackson) 179. Einwirk. von Sulphocyansäure auf Alkohole (Blankenhorn) 228. Cyanguanidine (Landgrebe) 502. Entstehungsreaction der Senföle (Rudneff) 502.

Kohlensäurederivate.

Urethanbenzoësäure (Wachendorff) 421. Oxydation der Ditolylparabansäure (Landgrebe) 502.

Substituirte Sulphohydantoine (Meyer) 51. Aromatische Hydantoine (Schwebel) 70. 565. α-Dinitrochlorbenzol auf Sulphocarbanilid (Wilgerodt) 373. Phenysulphocarbaminsäure (Rathke) 502. Einwirk. von Kaliumhydrat auf Tetranitrodiphenylharnstoff (Losanitsch) 693.

Styrolgruppe.

Chemische Verbindungen im flüssigen Storax (v. Miller) 5.

Unters. d. Styrols u. seiner Polymeren (Krakau) 632. Styrol (v. Miller) 709.

Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol (Breuer u. Zincke) 680. Styrolenalkohol (Breuer und Zincke) 680.

Einige von Homologen der Zimmtsäure abstammende Homologe (Perkin) 70. 180. Derivate d. o-Nitrozimmtsäure (Morgan) 163. Phenylglycerinsäure (Anschütz und Kinikutt) 614. Synthese der m-Nitrozimmtsäure (Schiff) 788.

Abkömmlinge der Kaffeesäure und der Hydrokaffeesäure (Tiemann u. Nagai) 389. Ferulasäure gleich Methylkaffeesäure (Tiemann und Nagai) 389.

Phenylacetylengruppe.

Anethol und dessen Homologe (Perkin) 86. 180. Einw. des Fluorbors auf Anethol (Landolph) 249.

Diphenylgruppe.

Diphenylenmethan (Schmitz) 132. Synthese d. Diphenylenphenylmethans u. des Diphenylentolylmethans (Hemilian) 196. Diphenylmethanderivate (Prätorius) 436. Constitution des aus Triphenylmethanchlorid durch HCl-Abspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffes (Hemilian) 457. Diphenylenmethan (Fittig u. Schmitz) 660. Diphenylbenzole (Schmidt und Schultz) 771. Ueber Aurin (E. Fischer und O. Fischer) 324. Diphenylenketon (Schmitz) 660. Triphenylmethan (Fischer) 709. Diphenole (Barth u. Schreder) 457. Darstellung u. Eigenschaft des Tetraphenyläthans (Engler) 487.

Synthese phenylisirter Fettsäuren (Conrad) 547. Bromrosochinon (Baeyer und Schraube) 647. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- u. Isohydrobenzoin (Breuer u. Zincke) 180. Synthese d. Benzoylbenzoësäure (Friedel u. Crafts) 516.

Ketone.

Ketone d. aromatischen Reihe (Städel) 5. Nitroproducte des Benzophenons (Prätorius) 5. Acetophenonderivate (Hunnius) 70. Diamidobenzophenon (Prätorius) 436. Dioxydiphenylketon (Gail) 436. Schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzophenons (Engler) 488. Dioxybenzophenon aus Phenolphtaloin (Baeyer und Burkhardt) 648. Dioxybenzophenon und Dinitrobenzophenon (Städel und Sauer) 756.

Dioxydiphenylmethan (Beck) 5. Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole (Doebner) 50. Tolylketon (Ador u. Crafts) 100. 131. Einw. des Chlorkohlenoxydes auf Xylol in Gegenwart von Chloraluminium (Ador u. Rilliet) 293. Derivate des Acetophenons (Engler) 488. Synthese des Methylbenzoylketons (Friedel und Crafts) 516. Propylphenylaceton (Portier) 678. Reduction des Acetophenons (Buchka) 709.

Indigogruppe.

Moleculargrösse d. Indigos (v. Sommaruga) 658. Einwirk. des Ammoniaks auf Isatin (v. Sommaruga) 196. 357. 502. 565. 756. Isatin u. Deriv. (Suida) 374. Synthese des Isatins und des Indigblaus (Baeyer) 632. Synthese des Indigblaus (Baeyer) 647. Synthese des Oxindols (Baeyer) 374.

Synthese d. Indols (Prud'homme) 108. (Wälchli) 278.

Terpene und Campher.

Zusammenhang der chemischen Verbindungen in den flüchtigen Oelen (Bruylants) 324. Terpin u. Terpinöl (Tilden) 422. 597.

Ueber das ätherische Salbeiöl (Muir u. Sugiura) 5. Umwandlung des Valerylens in Terpylen (Bouchardat) 818.

Einwirk. von Fluorbor auf Campher (Landolph) 248. Verb. von Campher zu Chloralhydrat (Zeidler) 341.

Elemisäure (Buri) 458.

Oxydationsproducte des Camphers (Montgolfier) 21. Bromderivate des Camphers (Armstrong) u. Matthews) 117. Einw. von Jod auf Campher (Armstrong u. Easkell) 117. Constitution d. Terpene u. d. Camphers (Armstrong) 117. 119. Constitution d. Terpene (Wright) 118. (Kingzett) 119. Kohlenwasserstoffe von Pinus sylvestris (Tilden) 118. 119. 408. Verbindungen aus der Camphergruppe (Kachler) 264. 341. Neues Campherchlorid (Spitzer) 279. Zur Kenntniss d. Borneocamphers (Kachler) 325. Eine flüssige Modification d. Camphers (Wreden) 519. Isomere u. Derivate des Camphers u. Borneols (de Montgolfier) 597. Campherchloride (Spitzer) 680. 803. Terpentin- und Campherformel (Armstrong) 709. Camphen (Spitzer) 680. 803. Ein Jodderivat des Camphers (Haller) 819.

Borneocampher $C_{10}H_{18}O$ (Kachler) 710. Rainfarnöl (Bruylants) 40. 503.

Naphtalingruppe.

Einw. von Chloraluminium auf Naphtalin in der Wärme (Friedel u. Crafts) 151. Verbindung von Naphtalin mit Chloral (Grabowski) 230. Bildung von Naphtalin (Brunner u. Brandenburg) 422. Bildung von Naphtalin (Tieftrunk) 566.

Neue Chlornaphtaline (Atterberg u. Widman) 6. Bromderivate des Naphtalins (Jolin) 86. α-Dinitrochlorbenzol auf Naphtalin (Wilgerodt) 373. Chlorderivate des Naphtalins (Fischer) 436. δ-Naphtalinnitrosulphosäure u. Derivate (Clève) 457. Derivate des η-Dichlornaphtalins (Clève) 565. Naphtalinchloride (Atterberg) 614. Chlorverbindungen d. Naphtalins (Fischer) 693.

Trinitronaphtol (Ekstrand) 197. Naphtopikrinsäure u. Derivate (Diehl u. Merz) 724.

Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Butyrylchlorid u. Benzol (Portier) 678.

Derivate des Naphtochinons (Dietl u. Merz) 71. Dibromnaphtochinon und Bromnaphtalinsäure (Diehl u. Merz) 547. Derivate des α-Naphtochinons (Diehl und Merz) 648. Zur Geschichte der Naphtalinreihe (Stenhouse und Groves) 658.

Methylderivate des α-Naphtylamins (Landshoff) 390. Chlornaphtylamin (Seidler) 591. α- und β-Naphtalindiamin (Ladenburg) 725.

Naphtylphosphor- u. -arsenverbindungen (Kelbe) 693.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Pyren (Hintz) 132. Fluoranthen (Fittig u. Gebhard) 132. 661. (Atterberg) 633. α-Dinitro-

chlorbenzol auf Phenanthren (Wilgerodt) 373. Chlor- und Bromderivate des Phenanthrens (Zetter) 197. Monobromphenanthren und Phenanthrendibromid (Anschütz) 614.
Derivate des Anthracens (Diehl) 197. Unters. der im Rohanthracen vorkommenden Substanzen (Zeidler) 341.
Idryl (Goldschmiedt) 357. Synthese von Anthrarufin und Chrysazin (Liebermann) 710.
Anthracendisulphosäure (Liebermann u. Boeck) 710.
Flavopurpurin (Schunck und Roemer) 6. Einw. von Phtalylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium (Friedel und Crafts) 164. Nitroalizarin (Rosenstiehl) 164. Anthrachinoncarbonsäure (Hammerschlag) 180. Constitution d. Phenanthrens (Schultz) 197. Oxydation des Phenanthrenchinons mittels Kaliumpermanganat (Anschütz und Japp) 197. Oxyanthrachinon (Diehl) 197. Derivate des Alizarins (Diehl) 197. Farbstoffe d. Krapps (Rosenstiehl) 325. Einw. von Ammoniak auf Anthrapurpurin (Perkin) 341. 503. Alizarinblau (Graebe) 360. 710. Anthraflavon und Anthroxanthinsäure (Rosenstiehl) 490. 505. Metabenzdioxyanthrachinon und Anthraflavinsäure (Schunck u. Römer) 503. Nitroderivate des Alizarins (Grawitz) 565. Einw. der Bleikammerkrystalle auf Alizarin u. Fluorescein (Pabst u. Girard) 582. Anthrarufin, ein neues Dioxyanthrachinon aus d. Metaoxybenzoësäure (Schunck u. Roemer) 597. Lösungsvermögen der Acetate für Nitroalizarin (Girard und Pabst) 614. Diphenylenketon (Anschütz) 614. Ueber die Krappfarbstoffe (Schunck und Roemer) 661. Derivate d. Anthrachinons (v. Perger) 756.
Methylchinizarin (Nietzki) 71. Idryl (Goldschmiedt) 71. Purpuroxanthincarbonsäure und Anthraflavon (Rosenstiehl) 133. ε-Purpurin, Purpuroxanthincarbonsäure u. Anthraflavon (Schunck u. Römer) 308. Chrysophansäureartige Substanz der Sennesblätter und d. Cathartomannits etc. (Keussler) 597. Diphensäure (Hummel) 661. Ueber Chrysarobin und die angebliche Chrysophansäure im Goapulver (Liebermann u. Seidler) 710.

Weniger bekannte Körper.

Vegetabilisches Glykogen (Jodin) 165. Glykosid der Gelbbeeren u. Rhamnodulcit (Liebermann u. Hörmann) 503. Elektrolyse einiger Glykoside (Coppola) 615. Formeln des Rhamnetins u. Xanthorhamnins (Liebermann u. Hörmann) 710. Darst. von Glycyrrhicin aus d. Süssholzwurtel (Sestini) 710.
Aniluvitoninsäure (Böttinger) 374. Pyromeconsäure (Ost) 788.
Oxydationsproducte des Chinins (Hoogewerff u. van Dorp) 63. Zur Unterscheidung d. Chinaalkaloide (Godeffroy und Ledermann) 103. Atropin und Daturin (Poehl) 107. Bestandtheile d. Mutterkorns (Dragendorff) 125. 141. Zur Kenntniss des Nicotins (Laiblin) 133. Chinidin; Alkaloide d. Chinarinden; Pereiro-Rinde von Geissospermum Vellosii (Hesse) 133. Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin (Wright) 165. Zersetzungsproducte d. Chinins (Ramsay u. Dobbie) 165. 249. 423. Meconin (Hessert) 214. Alkaloide von Aconitum ferox (Wright u. Luff) 215. 535. Hydroderivate d. Cinchonins (Skraup) 249. Einw. von Natrium auf Chinolin u. Lepidin (Williams) 249. Curarin (Sachs) 309. Krystallinische Verbindung des Brucins (Lindo) 325. Ergotinin (Tanret) 374. Zur Kenntniss der gerbsauren Verbindungen d. Chinins (Jobst) 423. Pilocarpin u. seine Salze (Gerrard) 432. Verh. d. beim Behandeln des Brucins mit Salpetersäure erhaltenen Producte gegen reducirende Mittel (Röhre) 436. Cadaveralkaloide od. Ptomaïne (Selmi) 437. Das giftige Princip von Urechitis suberecta (Bowrey) 437. 597. Ueber die Temperatur, bei welcher gewisse Alkaloide sublimiren (Blyth) 457. 648. Pelletierin, ein neues Alkaloid (Tanret) 503. 694. Zur Kenntniss d. von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloids (Hesse) 548. Zusammensetzung der Alkaloide des Sabadillsamens (Hesse) 548. Berberin (Weidel) 548. Conchininsulphat (Hesse) 582. Theobromin (Dragendorff) 582. Chinaalkaloide u. Sulphocyankalium (Schrage) 582. Bromwasserstoffsaure Alkaloide (Bullock) 591. Alkaloide d. Calabarbohne (Poehl) 597. Untersuchung d. Chinins und Cinchonins (Butlerow und Wischnegradsky) 615. Zersetzungsproducte d. Strychnins (Schiff) 615. Cinchonichin, ein neues Chinaalkaloid (Drygin) 622. Alkaloide des Aconits (Wright u. Luff) 633. 648. Veratrum-Alkaloide (Wright und Luff) 633. 648. Cinchonin (Skraup) 680. Chininsurrogate (Hesse) 693. Bemerkung zu Rice's Mittheilung über Chinaalkaloide (Hesse) 693. Umwandlung d. Morphins in Glykose (Kosmann) 693. Alkaloide der Loturrinde (Hesse) 693. Einw. von Barytwasser auf Strychnin (Gal und Etard) 693. Cinchonidin (Skraup und Vortmann) 710. (Hesse) 711. Chiniretin (Flückiger) 751. Zur Kenntniss der Chinaalkaloide (Claus und Buchler) 803.
Zusammensetzung der Proteinsubstanz d. Para-Nüsse (Ritthausen) 151. Thierische u. pflanzliche Eiweisskörper (Weyl) 151. Zersetzungsproducte des Leimes (Gaehtgens) 264. Zersetzung d. Eiweisses durch schmelzendes Kali (Nencki) 291. Einige Spaltungsproducte der Eiweisskörper (Kohn) 297. Fäulniss des Elastins und Mucins (Wälchli) 302. Constitution der Wolle (Schützenberger) 341. Gerinnung des Hühnereiweisses im Vacuum (Setschenoff) 519. Protalbin (Danilewsky) 633.
Färbung d. Pfeffermünzöles durch Chloralhydrat (v. Wasowicz) 71. Indifferentes Harz aus Gurjunbalsam (Flückiger) 165. Betulin (Franchimont) 180. (Paterno und Spica) 180. Verh. einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub (Ciamician) 230. 375. 437. Zersetzung eines Ammoniakgummiharzes durch schmelzendes Kalihydrat (Goldschmiedt) 256. 472. 725. Zusammensetzung

d. Copals (Schwarz) 282. Producte d. trocknen Destillation des Calciumpimarates (Bruylants) 309. Zur Kenntniss des Elemi (Buri) 458. Verfälschung der ätherischen Oele und deren Nachweis (Leonhardi) 472. Aetherisches Oel von Thymus Serpyllum (Buri) 519. Amyrin und Icacin (Hesse) 548. Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Olivin (Amato) 615. Auffindung des Vanillins in der Siambenzoë (Jannasch u. Rump) 711.

Bixin (Etti) 249. 725. Xanthoxyloin (Witte) 432. Gerb- und Bitterstoff der Hopfenzapfen (Etti) 548. Catechine (Gautier) 303. Euphorbon (Hesse) 550. Chitin u. dessen Spaltungsproducte (Ledderhose) 694. Kinogummi u. Kinoin (Etti) 694.

V. Physiol., medicin. und pharmac. Chemie.

Allgemeines.

Ernährungsverhältnisse der Bakterien (Buchholtz) 22. Physiol. Wirkungen des Stickoxydulgases (Goltstein und Zuntz) 616. Einwirkung von Rübenblattsaft auf Eisenchlorid unter dem Einfluss des Lichtes (Pellet) 741. Verdunstung der Blätter in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre (Déhérain) 772.

Chemische Theorie d. Fermentwirkungen (Traube) 71. Intracellulare Alkoholgährung d. Gewächse (Müntz) 133. 582. Ursprung d. Alkoholhefe (Trécul) 134. (Pasteur) 134. Inversion u. Alkoholgährung des Rohrzuckers durch Pilze (Gayon) 144. Antwort an Traube (Hoppe-Seyler) 180. Schizomycetengährung (Fitz) 180. Sauerstoffgasfreie Medien (Gunning) 230. Einw. von Speichel u. Pankreasferment auf Glykogen u. Leber (Mering u. Musculus) 279. Diastatisches und peptonbildendes Ferment in dem Gartenboden (van der Harst) 279. Chem. Mechanismus der Fäulniss (Nencki) 294. Einw. d. Wassers u. ihre Beziehung zu den fermentativen Spaltungen (Munk) 309. Zur Kenntniss d. Invertins (Barth) 325. Fermentprocesse unter dem Einfluss von Gasen (Nasse) 431. Gegenwart des Harnstofffermentes in der Luft (Miquel) 457. Ueber den umgeschlagenen Wein im südlichen Frankreich (Gautier) 503. Anaërobiose bei den Fäulnissbakterien (Gunning) 504. 615. Wirksamkeit von Eisenschwamm als Filtrirmittel (Bischof) 519. Bildung und Ausscheidung von Fermenten (Grützner) 550. Standpunkt unserer Kenntnisse über diastatische Fermente (Märker) 559. Zur Kenntniss des Invertins (Donath) 566. Alkoholische Gährung mit Mucor circinelloides (Gayon) 615. Theorie der Gährung (Pasteur) 648. Chemische Zusammensetzung d. Hefe (v. Naegeli u. Loew) 648. 695. Zur Kenntniss d. Diastase (Baswitz) 680. Gährungsprocesse (Hoppe-Seyler) 680. Gährungserscheinungen (Bernard) 752. Lebensbedingungen niederer Organismen (Gunning) 799.

Pflanzenchemie.

Bestandtheile der Pflanzen.

Zusammensetzg. d. Pflanzeneiweisskörper (Ritthausen u. Settegast) 216.

Nachreifen abgetrennter Trauben (Pollacci) 197. Zusammensetzg. d. Milch d. Kuhbaumes (Boussingault) 661. Das Reifen d. Roggensamens (Müntz) 819.

Kirsch- und Pflaumenkernöl (Guyot) 523. Phytosterin u. Cholesterin (Hesse) 549. Cynanchol (Hesse) 550. Pflanzentalg der Vateria indica (Dal Sie) 615.

Flüchtige und nicht flüchtige Bestandtheile des Hopfens (Kühnemann) 573.

Gehalt d. Kartoffelknollen an Eiweissstoffen u. Amiden (Schulze u. Barbieri) 6. Neue Reaction des Chlorophylls (Sachsse) 121. Eiweissubstanz d. Kürbissamens (Barbieri) 741.

Citronensäure als Bestandtheil d. unreifen Maulbeeren (Wright u. Patterson) 133. 408. Oenolin (Varenne) 184. Vork. von Methylamin im Pflanzenreiche (Schmidt) 383. 661. Ungeformte Fermente im Pflanzenreiche (Krauch) 597. Chem. Bestandtheile d. Weiden (Johanson) 615. Leucin u. Tyrosin aus Kürbiskeimlingen (Schulze u. Barbieri) 648. Oenocyanin (Maumené) 648.

Zusammensetzung der in den Früchten enthaltenen Gase (Livache) 51. Zusammensetzung d. Luft in den Zellen u. Gefässen des Holzes (Böhm) 566.

Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen (Lange) 458. Die Mineralbestandtheile d. Meerrettigwurzel (Hilger) 597. Zusammensetzung d. Asche d. Gartennelke u. d. Gartenrose (Andreasch) 757.

Pflanzenphysiologie.

Einfluss d. Frostes auf gequollene Leinsamen u. die daraus gezogenen Leinpflanzen (Haberlandt) 488. Eiweisszersetzung in Keimpflanzen (Schulze) 357. Wirkung d. Wärme auf d. Keimfähigkeit der Samen (Just) 399. Protoplasma d. Erbse (Tangl) 598. Bildung von schwefelsauren Salzen bei der Eiweisszersetzung in Keimpflanzen (Schulze) 648. Die heliotropischen Erscheinungen im Pflanzenreiche (Wiesner) 648. Einfluss d. Elektricität auf lebende Pflanzen (Celi) 788.

Chem. Constitution organ. Verbindungen u. ihre physiol. Bedeutung für d. Pflanze (Stutzer) 52. Respiration der Wasserpflanzen (Barthélemy) 87. Athmung bei den reifenden Früchten des Mohnes u. des Rapses (Sabanin u. Laskovsky) 135. Kohlensäurequellen chlorophyllgrüner

Pflanzen (Kraus) 135. Absorption des Wassers durch d. Pflanzenwurzeln (Vesque) 165. Sauerstoffausscheidung einiger Crassulaceen (Mayer) 231. Das Reifen der Trauben (St.-Pierre und Magnien) 249. Saftsteigen in den Bäumen (Böhm) 250. Das Reifen d. Oliven (Roussille) 294. Chem. Zusammensetzung u. Functionen der Blätter (Corenwinder) 294. 598. Für Gerstenpflanzen geeigneteste Verbindungsform d. Stickstoffs (Hässelbarth) 488. Bau und Entwicklungsgeschichte der Samenschale von Cuscuta europ. L. (Haenlein) 598. Stoffwanderungen in d. vegetirenden Kartoffelpflanze (Kellermann) 604. Einfluss d. atmosphär. Elektricität auf das Wachsthum der Pflanzen (Berthelot) 648. Einfl. d. atmosphär. Elektricität auf die Ernährung der Pflanzen (Grandeau) 648. Studien über das Reifen der Trauben (Haas) 700. Assimilation d. Natrons durch die Pflanze (Déhérain) 783. Farbe des für das vegetabilische Leben nothw. Lichtes (Bert) 820.

Zersetzung d. Kohlensäure im Sonnenspectrum in den Pflanzen (Timiriazeff) 51. Stärkebildung in den verdunkelten Blatttheilen der Feuerbohne (Böhm) 50. Stärkebildung in d. Chlorophyllkörnern bei Abschluss d. Lichtes (Böhm) 684. Entstehung d. Chlorophyllkörner (Mikosch) 681.

Physikal. Functionen d. Blätter (Boussingault) 458. Kann das Rubidium die physiologische Function d. Kaliums in d. Pflanzenzelle übernehmen? (Loew) 519. Verh. des Stickstoffs zur Phosphorsäure in russ. Weizen- u. Roggensorten (Rubnoff) 519.

Wirkung des Lavendel- und Krauseminsöles, sowie d. Benzins auf das Pflanzenleben (Nobbe u. Hänlein) 504.

Agriculturchemie.

Stickstoffbedarf der Culturpflanzen (Thaer) 804. Constanz u. Veränderlichkeit in d. Zusammensetzung d. Bodens (Orth) 822. Absorptionsvermögen der Ackererde (van Bemmelen) 6. 134. Zersetzung von schwefels. Kalk durch alkalische Chloride (Muir) 22. Nitrification durch organisirte Fermente (Schlösing und Müntz) 51. 390. Nitrification der Ackererde (Warington) 180. 320. Vertheilung d. Salze im Boden (Pellet) 488. Einwirk. von Gypslösungen auf eine Ackererde (Kalmann und Böcker) 488. Absorptionsvermögen des Bodens für Basen (Armsby) 519. Zur Fermenttheorie d. Salpeterbildung (Storer) 716. Bonitirung d. Bodens (Orth) 821. Zur Kenntniss des Bodens (Fescar) 821. Verdunstung des Wassers aus dem Boden (Haberlandt) 830. Beiträge zur Stickstoffnahrung der Pflanzen (Heiden) 813. Beziehungen d. Kornansatzes bei d. Reife d. Roggens (Orth) 821.

Thierchemie.

Bestandtheile des Thierkörpers.

Eigenschaften d. Blutfarbstoffes (Hoppe-Seyler) 181. 680. Zersetzung des Blutes durch Bacillus subtilis (Kaufmann) 294. Gehalt d. Blutserums d. Grasfresser an phosphors. Natrium (Mratschkowsky) 294. Absorption d. Kohlensäure durch das Blut (Setschenoff) 294. Vorkommen des Tyrosins im thierischen Organismus (Huber) 310. Phosphorsäuregehalt im Schafs-, Kalbs- u. Hundeserum (Mroczkowski) 488 Methode, Blutkrystalle zu erzeugen (Gscheidlen) 576. Paraglobulin (Hammarsten) 648. 711.

Wirkung d. Galle auf die Fäulniss von Fibrin u. Fett (Stolnikow) 279. Zur Kenntniss des Glykogens (Abeles) 390. Gallensäuren und -Pigmente (Casali) 598. Einwirkung von Kalilösungen auf Glykogen (v. Vintschgau u. Dietl) 598.

Darst. d. Paranusskrystalle (Schmiedeberg) 181. Chem. Natur des Peptons und sein Verhältniss zum Eiweiss (Herth) 197. Fäulniss von Fibrin, Amyloid und Leim (Weyl) 198. Einfluss der Salicylsäure, des Thymols und anderer Substanzen auf Keimung (Heckel) 773. Eiweisssubstanzen, insbesondere der Milz (Picard) 773.

Ausscheidung des Ammoniaks im Harn (Feder) 23. Harnstoffbildung im Thierkörper (Salkowski) 23. Aromatische Substanzen des Thierkörpers (Baumann) 166. Chem. Aufbau der Knochen (Aeby) 231. Verh. d. normalen Harnes zu essigsaurem und schwefelsaurem Kupferoxyd (Müller) 250. Allantoin u. Hippursäure im Hundeharn (Salkowski) 357. Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Urin (Edlefsen) 599. Verbreitung und Entstehung von Hypoxanthin im thierischen Organismus (Salomon) 681. Synthetische Vorgänge im Thierkörper (Jaffé) 681. Verhalten des Salmiaks im Organismus (Munk) 682. Verwandlung des Ammoniaks in Harnsäure im Organismus d. Huhnes (Schröder) 695. Urobilin (Disqué) 711.

Oxydationsproducte der aus Gehirncholesterin erhaltenen Cholestensäuren durch Kaliumpermanganat (Latschinoff) 87. Organ. Gehirnsalze (Geoghegan) 264.

Freie Säuren d. Magensaftes (Szabó) 181. Die Säure d. Magensaftes (Richet) 310.

Chem. Natur des Nucleins aus dem Casein der Kuhmilch (Lubawin) 181. Gegenw. von Sulphaten und Sulphocyanaten in der Kuhmilch (Musso) 198. Milchsäuregährung des Milchzuckers (Richet) 279. Milchsäureferment (Boutrouse) 294. Ueber Kuhmilch (Schreiber) 588. Analyse verschiedener Tabakssorten (Ricciardi) 668.

Färbungen der Vogeleierschalen (Liebermann) 375. Vertheilung des Zinks in den Körpertheilen von Hunden, denen das Metall als Acetat unter die Haut eingetragen war (Matzkewitsch) 408. Identität des Nucleins, Mucins und der Amyloidsubstanz (Morochowetz) 614. Phosphorhaltige Substanz aus in Weingeist aufbewahrten menschl. Leichentheilen (Selmi) 695. Secret der Talgdrüsen der Vögel etc. (de Jonge) 711. Eine neue orga-

nische Base im thierischen Organismus (Schreiner) 728.
Die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente (Brieger) 294. Analyse des Schwalbenkothes (Guyot) 335.

Thierphysiologie.

Einfluss d. Nahrungszufuhr auf thierische Oxydationsprocesse (v. Mehring und Zuntz) 135. Ueber irrespirable Gase (Lassar) 183. Einw. der Athmung auf den Kreislauf (Zuntz) 648. Ueber den Zustand, in welchem sich die Kohlensäure im Blute u. in den Geweben befindet (Bert) 789.
Entstehung der Harnsäure im Organismus der Vögel (Meyer u. Jaffe) 52. Zuckerbildung in der Leber (Bernard) 52. Harnstoffbildung im Thierkörper (Salkowski) 166. 265. Resorption der Peptone des Rohrzuckers und der Indigoschwefelsäure vom Darmcanal aus etc. (Drosdoff) 183. Vergleichende chemische Analyse d. Blutes der Vena portae u. der Venae hepaticae (Drosdoff) 183. Verh. des Phloroglucins zur verholzten Zellmembran (Wiesner) 198. Ueber die Quantität Sauerstoff, welche 1 g Hämoglobin zu binden vermag (Hüfner) 216. Oxyhämoglobin und Methämoglobin (Hoppe-Seyler) 310. Absorption von Kohlenoxyd durch den Organismus (Grehant) 391. Hippursäurebildung in der Niere (Hofmann) 437. Entstehung des Indicans im Thierkörper (Peurosch) 582. Einw. d. Sauerstoffs auf die Gewebselemente (Bert) 587.
Die Mittel zur Säurebildung im Organismus und einige Verhältnisse des Blutserums (Maly) 56. 73. Verh. des Asparagins und der Bernsteinsäure im Organismus (v. Longo) 183. Synthese von Aetherschwefelsäuren und das Verh. einiger aromat. Substanzen im Thierkörp. (Baumann u. Herter) 184. Verdaulichkeit d. Nucleins u. Lecithins (Bökay) 184. Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss durch Pankreasverdauung (Salomon) 375. Glykogen- u. Zuckerbildung in der Leber (Finn) 391. Einfl. der Nahrung auf die Knochenbildung (Lehmann) 495. Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Luzerne (Wolff, Funke und Kellner) 504. Verhalten der Rohfaser im Verdauungsapparate der Gänse (Weiske und Mehlis) 504. Unters. über Peptone (Henninger) 551. 615. Rückbildung von Eiweiss aus Pepton (Hofmeister) 552. Wasserstoffentwicklung in d. Leber (Pribram) 599. Glykogenbildung in d. Leber (Mayer) 616. Umsetzung d. Natriumsulphantimoniats im thier. Organismus (Lewin) 661. Aufnahme u. Ausscheidung des Eisens aus dem Organismus (Hamburger) 682. Zur Lehre von der Fettresorption (Gad) 711.
Zur Physiologie d. Milchsäure (Spiro) 87. Physiolog. Wirkungen d. Curaregiftes (Colasanti) 184. Wirkung u. Umwandlung des Glycerins im Thierkörper (Plósz) 184. Wirkung d. Kohlensäure im thierischen Organismus (Friedländer u. Herter) 682. Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper (Christiani) 758. Verlauf und Zusammensetzung d. Körpergewichtszunahme bei der Mastung und im Wachsthum begriffener Thiere (Kern) 820.

Conservirung von Nahrungsmitteln etc.

Conservirung von Trinkwasser durch Salicylsäure (Schiff) 695. Bitterschmeckende Mischung von Borax oder Borsäure mit Salicylsäure (Hager) 784.

Medicinische Chemie.

Neue medicinische Pflanze und deren Alkaloid (Wood) 7. Wirkung kohlensäurehaltiger Getränke (Quincke) 71. Zur Toxikologie der Apocyneen (Husemann) 166. Thymol u. seine Benutzung bei der antisept. Behandlung der Wunden (Ranke) 552. Ist anhaltender Genuss kleiner Mengen Salicylsäure d. Gesundheit nachtheilig? (Kolbe) 583. Phenolausscheidung bei Krankheiten (Brieger) 599. Pathologische Phenolausscheidung (Nencki) 599. Die pathologische Phenolausscheidung (Salkowski) 599. Magnesia als Gegengift für arsenige Säure (de Clermont u. Frommel) 663. Phenolausscheidung bei Krankheiten u. nach Tyrosingebrauch (Brieger) 711.

Hygieine.

Analyse des Rauches von Virginia-Cigarren (Schwarz) 7. Unschädlichmachung d. Arsenrückstände d. Anilinfarbenfabriken (Martius) 10. Canalisation mit Berieselung (Falk) 231. Beiträge zur Toxikologie (Poleck und Biefel) 334. Fäulnissfähige organische Substanz im Trinkwasser (Bischof) 357. Reinigung der Städte u. Verunreinigung der Flüsse (Fischer) 361. Vermeintliches Vorkommen einer giftigen Substanz im gefaulten Mais (Dragendorff) 375. Trinkwasseruntersuchungen (Böttger) 606. Die Spüljauchenrieselung bei Paris (Müller) 616. Kupferhaltige Speisen (Holdermann) 616. Fleischconservirung (v. Heydn-648.

Pharmaceutische Chemie.

Darstellung von Bromwasserstoffsäure; Tereben (Hager) 52. Extraction d. Scammoniumharzes (Perret) 71. Ferrum catalyticum Wagner, Ferrum dialysatum Wagner, Ferirum peroxychloratum s. dialysatum Hager (Oltmanns) 87. Schierling im Anis (Poehl) 108. Bereitung von Ferrum oxyd. sacchar. sol. (Ficinus) 166. Das Studium der Pharmacie (Reichardt) 166. Botanischer Congress u. Ausstellung pharmaceutisch wichtiger Pflanzenproducte zu Amsterdam (Schaer) 166. Zur Geschichte der Pharmacie (Göppert) 166. Abyssinische Heilmittel (Dragendorff) 232. 325. Rhabarberanalysen (Dragendorff) 265. Salicylsäurelösungen (Vulpius) 294. Bereitung der elastischen Gela-

tinekapseln (Rennard) 304. Bleigehalt des basisch salpetersauren Wismuths (Carnot) 326. 665. (Riche) 600. (Chapuis u. Linossier) 664. Wirksamer Stoff im persischen Insectenpulver (Rother) 367. Insecticidischer Bestandtheil der Blüthen von Pyrethrum corneum (Hager) 368. Aqua Florum Aurantii (Hoffmann) 408. Glycerin in Berührung mit einem Gemisch von Natriumdicarbonat u. Borax (Hager) 408. Amylalkoholhaltiges Chloroform (Werner) 504. Analyse der Zwiebeln von Erythronium dens canis L. (Dragendorff) 597. Eisenalbuminat (Holdermann) 616. Neues Chininsalz (Drygin) 622. Darst. antiseptischer Verbandmittel (Bruns) 687. Natürliche u. künstliche Salicylsäure (Williams) 688. Alkaloidbestimmungen der Bolivia-Chinarinden (Stoeder) 711. Alkalisch reagirender Bestandtheil des Wassers der Hunyadi-János-Bittersalzquellen bei Budapest (Fresenius) 725.

VI. Mineralog. u. geolog. Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Künstliche Darstellung von Korund, Rubin und verschiedenen krystallisirten Silicaten (Fremy und Feil) 10. Lithochemische Untersuchung der Insel Vulcano (Cossa) 438. Vorkommen des Zinns in Silicaten (Landberger) 472. Künstliche Darst. d. natürlichen Soda (Cloëz) 552.

Krystallographisches.

Krystallogr. Messungen am Myargyrit (Weissbach) 103. Das Krystallsystem u. d. Hauptbrechungscoefficienten d. Kaliglimmers (Bauer) 216. Krystallform des Variscits (Chester) 280. Phosgenitkrystalle vom Monte Poni auf Sardinien (Hansel) 358. Markasit (Sadebeck) 358. Die orientirende Wirkung isomorpher Krystalle (Bombicci) 438. Ungewöhnliche u. anomale Flächen d. Granats aus dem Pfitscher Thale (vom Rath) 458. Ueber die Glimmergruppe (Tschermak) 725. Optisch. Verhalten und Krystallform des Tridymits (v. Lasaulx) 725.

Specielle Mineralogie.

Sipylit, ein neues Niobmineral (Mallet) 7. Künstliche Darst. d. Orthits (Hautefeuille) 7. Braunsteinanalyse (Perrey) 15. Wismuthmineralien von Bolivia, Peru und Chili (Domeyko) 41. Vanadin in amerikan. Magnetiten (Walz) 135. Zusammensetzung d. Aeschynits u. Samarskits (Rammelsberg) 135. Analysen einiger Tellurerze (Jennings) 135. Vanadin in amerikan. Hämatiten (Stillwell) 135. Recente Bildung von krystallisirtem Kalkspath (Weisbach) 151. Neue Tellurerze (Genth) 151. Zinkerze in Griechenland (Landerer) 156. Nickelblüthevorkommen in Griechenland (Landerer) 156. Zusammensetzung einer in spanischer Zinkblende eingeschlossenen Flüssigkeit (Schertel) 166. Pyrophosphorit (Shepard) 166. Molybdänglanz von Biella (Cossa) 216. Petalit und Pollucit von Elba (Rammelsberg) 216. 358. Leadhillit von Matlock (Bertrand) 232. Bimsstein von d. Insel Mylos (Landerer) 272. Tantalit von Coosa County (Smith) 280. Zinkerze von Neue-Helene-Grube zu Scharley in Oberschlesien (Lindner) 295. Künstl. Brochantit (Meunier) 311. Garnierit (Garnier) 311. Rhabdophan (Lettsom) 439. Guanajuatit, ein Sulphoselenid d. Wismuths (Mallet) 458. Künstl. Darst. d. Tridymits (Hautefeuille) 465. Künstl. Darst. d. Atacamits (Burghardt) 535. Die Glimmergruppe (Tschermak) 583. Vorkommen von Borsäure in den Wässern der salzigen Seen in Algier (Durrwell) 583. Neue Erde aus der Cergruppe (Marignac) 642. Daubréelit, ein meteorisches Mineral (Smith) 663. Thaumasit (Nordenskjöld) 663. Mineralien aus Kalwas (Niedzwiedzki) 718. Die Kupfererze des Districtes von Aroa in Venezuela (Schottky) 725. Herstellung künstlichen Marmors (Borchard) 800. Barcenit, ein neues Antimoniat (Mallet) 805. Künstl. Darst. von Feldspath (Fouqué u. Lévy) 822.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Geologische Studien über die Borsäure (Dieulafait) 41. Vorkommen der Erdmetalle im westlichen Nordamerika (Gröger) 233. Ein neuer geologischer Aufschluss im Gebiete der Karlsbader Quellen (v. Hochstetter u. Teller) 358. Salzlager bei Aschersleben (Ramdohr) 607.

Gesteine.

Essbarer Thon von Neu-Seeland (Muir) 7. Schwefelkiesvork. d. Sannthales (Riedl) 103. Meteorstaubähnliche Körner in Gesteinen (Meunier und Tissandier) 217. Estremadura-Phosphoritlager (Wolfenstein) 217. Gebrauch d. Polarisationsmikroskopes zur Bestimmung der Mineralspecies in dünnen Platten eruptiver Gesteine (Lévy) 233. Die basaltischen Laven der Eifel (Hussak) 439. Gliederung über die jüngeren Tertiärbildungen Oberitaliens (Fuchs) 488. Vork. von Schwefelkies im Ischler Salzberge (Aigner) 583. Zur Kenntniss der fränk. Liasgesteine (v. Raumer) 616. Producte des Vulcans Monte Ferru (Doelter) 632.

Anthracide und Fossilien.

Aphorismen über fossile Kohlen (Zincken) 151.

Russische und amerikan. Kerosine (Lissenko) 151. Analyse spanischer Lignite (Villot) 192. Vork. eines festen Kohlenwasserstoffs in den Eruptivgesteinen von New Jersey (Russell) 616. Idrialin (Goldschmiedt) 695. Vork. u. Handelsverhältnisse des Petroleums in Rumänien (Gintl) 822.

Wässer.

Brunnenwässer der Stadt Lauterberg (Fischer) 7. Sauerstoffgehalt d. Brunnenwassers (König u. Mutschler) 71. Analyse des Wassers aus dem artesischen Brunnen der Stadt Sheboyan, Wisconsin (Chandler und Cairns) 103. Kohlensäurehaltige Mineralquelle bei Gerölstein (Winter) 103. Analyse der warmen Quelle zu Assmannshausen (Fresenius) 217. Die warmen Quellen von Thermopylä (Jahn) 280. Gehalt des Seewassers zu O, N u. CO_2 (Buchanan) 289. Zusammensetzung des Mineralwassers von Challes (Willm) 295. Analyse des Kohlensäuerlings von Memlos (Wittstein) 295. Unters. des Wassers des Donaustromes bei Budapest (Ballott) 311. Mineralbrunnen am Fusse der Kasselburg bei Pelm im Kyllthale (Vohl) 359. Analyse der schwefelhaltigen Mineralwässer von Aix in Savoyen u. Marlioz (Wilm) 359. Analyse der Schwefelthermen zu Baden nächst Wien (Schneider und Kretschy) 472. Zusammensetzung des Gerolsteiner Schlossbrunnens bei Pelm in der Eifel (Vohl) 472. Zusammensetzg. d. Quelle zu Marpingen (Vohl) 472. Das Trinkwasser Husum's (Krosz) 536. Chem. Unters. der warmen Quellen von Schlangenbad (Fresenis) 536. Analyse d. Mineralw. v. Casteggio 616. Mutterlaugen d. Salinen von Volterra (Funaro) 616. Analyse d. Schönbornsquelle bei Kissingen (v. Gorup-Besanez) 616. Die Ammoniaksalze in den Meeren (Dieulafait) 663. Nachweis von Lithion in dem Boden und den Thermalwässern der Solfatare von Puzzuoli (de Luca) 663. Analyse d. Mineralwassers von Pejo (Bizio) 663. Analyse der Mineralquelle „Tenniger Bad" im Somvixer Tobel (Bündener Oberland) (Meyer) 695. Hypothesen über das Auftreten der Borsäure in den toskanischen Maremmen (Bechi) 695. Analyse der Mineralquelle Marienbrunnen zu Huckstelle (Westphalen) (Vohl) 725. Analyse des Ofener Rákóczy-Bitterwassers (Vohl) 725. Mineralquelle v. Passug, Solis u. Tiefenkasten (Planta-Reichenau) 805.

Luft und Gase.

Gas der Hundsgrotte (Young) 166. 311.

Meteoriten.

Meteor von Sokol-Banja in Serbien (Losanitsch) 217. Meteoreisen von Augusta Co., Virginia (Mallet) 458. Analyse des Zsadányer Meteoriten (Wartha) 726. Das gediegene Eisen von Grönland (Smith) 805.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien und Apparate.

Neue Methode zur Wägung von Niederschlägen (Clark; Cross) 342. 343. Anwendung der Sonstadt'schen Lösung zur Trennung der Mineralien behufs der Analyse (Hardmann; Sonstadt) 343. Neuer leicht herstellbarer Dialysator (Huizinga) 391. Gleichzeitige elementar-analyt. Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff u. Stickstoff (Hempel) 726. Berechnung auf den luftleeren Raum bei der chem. Analyse (Becker) 806.

Xanthogens. Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimm. von Schwefelkohlenstoff, Kupfer etc. (Grete) 151. Neuer Indicator in der Alkalimetrie (v. Miller) 343. Guajakharz als Reagens für Kupfersalze (Purgotti) 617. Einige Anwendungen des Glycerins in der Analyse (Donath) 735.

Apparat zur Bestimm. d. Kohlensäure (v. Miller) 41. Spectralanalyt. Notiz bezügl. des Saftes der rothen Rübe (v. Lepel) 41. Apparat zur Werthbestimmung d. Milch (Feser) 313. Verbesserung der Bunte'schen Gasbürette (Büchner) 439. Orsat'scher Apparat (Rohrbeck) 494. Vorrichtung zum Filtriren (Cook) 599. Neue Chamäleonbürette (Kleinert) 599. Vorrichtung zum Aufsammeln der in Quellen frei aufsteigenden Gase (Ludwig) 663. Bürettenträger (Muencke) 665. Vorgang bei der Trommer'schen Kupferprobe (Müller u. Hagen) 207.

Spectralanalyse.

Zur quantitativen Spectralanalyse (Vierordt) 344. Bestimmung des Indigblaus mittels der quantitativen Spectralanalyse (Vierordt) 617.

Elementar-, Gas- und Wasseranalyse.

Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen (Kopfer) 54. Bestimm. d. Stickstoffgehalts d. Pflanzeneiweisskörper (Ritthausen und Settegast) 217. Verbrennung d. flüchtigen Kohlenwasserstoffe d. Petroleums im Sauerstoffgase (Günsberg) 583. Neue Methode d. organ. Elementaranalyse stickstoffhalt. Körper (Pflüger; Finkler u. Oppenheim) 741.

Anwendung d. Broms bei der Gasanalyse (Berthelot) 8. Bestimm. d. Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern (Wittstein) 53. Anwendung des Palladiumdrathes zur Bestimm. geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen in der Luft (Coquillon) 104. Bestimmung von Kohlenoxyd (Thomas) 136.

Untersuchung der Rauchgase (Fischer) 235. Gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs (Bunte) 567.

Verunreinigungen von Fluss- u. Brunnenwässern (Vohl) 23. Volumetr. Bestimm. d. Schwefelsäure in Wässern (Haubst) 54. Bestimm. des in Wasser gelösten freien Sauerstoffs (König u. Mutschler) 71. Ueber Trinkwasseranalyse (Mills) 167. 344. Wasserreinigung u. Wasseranalysen (Bohlig) 599. Zusammenstellung von Mineralwasseranalysen (Bohlig) 618. Bestimmung der Kohlensäure in natürl. Mineralwässern (Borchers) 618. Wasseranalyse (Leeds) 634. Volumetr. Bestimm. d. Sulphate in Wässern (Houzeau) 648. Prüfung d. Brunnenwassers auf eine Verunreinigung durch Leuchtgas (Himly) 663.

Maassanalyse.

Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maassanalyse (Volhard) 156. Ammonimetrie (Houzeau) 167. Titrimetrische Bestimm. des Phenols (Degener) 617. Neuer Indicator zur Acidimetrie u. Alkalimetrie (Borntraeger) 822. Bestimmung freier Mineralsäuren in verschiedenen Handelsproducten (Spence u. Esilman) 488. 618.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungsmethode (Weidel und v. Schmidt) 54. Quant. Bestimm. d. Schwefels im Leuchtgase (Poleck u. Biefel) 331. Reagentien auf unterschwefligsaures Natron (Haugk) 583. Quant. Bestimm. d. Schwefels (Fahlberg u. Iles) 599. Bestimm. der Hyposulphite u. Sulphite auf indirectem Wege (Grossmann) 567.

Nachweis von Jod im Meerwasser (Koettstorfer) 618.

Volumetr. Bestimmung der Cyanide (Hannay) 375. 600.

Bestimmung des Ammoniaks mit unterbromigs. Natron (Hönig) 440. Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Grete) 711. Bestimmung der Säuren des Stickstoffs in dem käufl. Vitriolöl (Davis) 311. Bestimm. der salpetrigen und Salpetersäure (Lunge) 311. Bestimmungen der salpetrigen Säure (Preusse u. Tiemann) 391. Metamidobenzol als Reagens auf salpetrige Säure (Griess) 391. Bestimmung von Salpetersäure durch Umwandl. in Ammoniak in neutraler u. alkalischer Lösung (Leeds) 634. Bestimm. der Salpetersäure als Ammoniak (Grete) 711. Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser (Eder) 726.

Bestimmung des Hydroxylamins (Meyeringh) 50. Acidimetrie (Houzeau) 72. Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften u. Pflanzenextracten (Schulze) 600.

Bestimmung des Phosphors in Eisen, Stahl und Eisenerzen (Preusse) 151. Bestimmung des Phosphors in Eisen u. Stahl (Riley) 199. 440. Bestimm. der Phosphorsäure als phosphors. Molybdänammon (Finkener) 712. Bestimm. der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten (Wattenberg) 806. Unlösliche Phosphorsäure bei der Düngeranalyse (Mayer) 821. Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure (Wein) 822. Bestimm. d. Phosphors. im Guano (Dietzell) 823.

Bestimm. der arsenigen u. Arsensäure (Clermont und Frommel) 657. Volumetr. Bestimm. des Arsens (Millott u. Maquenne) 536. Trennung des Antimons vom Arsen (Bunsen) 618.

Antimonbestimmung (Becker) 600. Elektrolyt. Bestimm. des Antimons (Parodi u. Mascazini) 663.

Nachweis geringer Spuren von Blausäure (Böttger) 67. Nachw. von Kohlenoxydgas (Vogel) 218. Bestimm. der Kohlensäure in der Luft (Hesse) 584. 790.

Trennung der krystallinischen Kieselsäure in Gemengen von Silicaten (Laufer) 184. Verh. von Quarz und der Kieselsäure überhaupt zu Phosphorsalz (Laufer) 489. Unterscheidung d. Zoolithe vor dem Löthrohr (Goldschmiedt) 634.

Auffindung der Borsäure (Dieulafait) 41. Bestimm. d. Borsäure (Bidaud) 250.

Bestimm. des Wassers in Silicaten (Sipöcz) 104. Analyse der Silicate mittels Bleioxyd (Bong) 167. Quant. Bestimmung der mineralischen Substanzen u. Farben der Papiere (Wurster) 280. Verwendung des Tannins bei Trinkwasseruntersuchungen (Böttger) 606. Bestimmung des Wassers in Silicaten durch Aufschliessen mittels kohlensauren Alkalis (Ludwig) 618.

Metalle.

Annähernde Bestimmung des Metallgehaltes von Erzen durch Ermittelung d. spec. Gewichtes (Köhler) 423.

Volumetrische Bestimmung des Kalis (Carnot) 233. Kalibestimm. (Ulex) 544.

Einfl. des physikal. Zustandes des Galliums auf sein elektrochem. Verhalten (Regnauld) 561. Bestimmung des Gypses im Biere (Wilson) 742.

Empfindlichkeit d. Magnesiareactionen (Schlagdenhauffen) 505.

Nachweis d. Berylliums (Rössler) 600.

Bestimm. des Chroms u. Aluminiums in Stahl u. Eisen (Blair) 23. Zersetzung d. Chromeisenerzes (Smith) 295.

Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten (Suida) 611. Trennung von Eisen u. Nickel (Cheney und Richards) 634. Elektrolyt. Bestimm. des Eisens (Parodi u. Mascazini) 663. Mikroskopische Untersuchung d. Eisens (Martens) 726. Quantitative Analyse von Producten d. Blutlaugenfabrication (Gawalovski) 759.

Trennung von Eisen u. Mangan (Matzurke) 23. Eine neue Manganreaction (Hannay) 41. 600. Bestimmung von Mangan im Spiegeleisen etc. (Riley) 359. Bestimmung des Mangans in Gusseisen, Stahl etc. (Deshayes) 618. Maass-

analytische Bestimmung des Mangans (Morawski und Stingl) 758. Zur Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsmethode (Morawski u. Stingl) 759.
Bestimmung des Zinks in seinen Erzen (Hampe) 440. Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen (Chapuis) 520. Elektrolytische Bestimmung des Zinks (Parodi u Mascazini) 663. Nachweis von Zink in Mineralien (Leeds) 688. Volumetrische Bestimm. d. Zinks (Mann) 742.
Analyse der Reichs-Nickel- und Bronzemünzen (Busse) 54. Reagens auf Nickelsalze (Böttger) 606. Scheidung des Zinks vom Nickel (Beilstein) 759.
Trennung von Eisen u. Uran (Burcker) 453.
Goldprobe durch Farbenvergleichung (Goldschmidt) 600. Quantitative Untersuchung von Gold- und Silberlegirungen (v. Jüptner) 695.
Bestimm. des Kupferoxyduls im Kupfer (Rammelsberg) 9. Zwei neue Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths (Muir) 23. 184. Werthbestimmung des Wismuths (Löwy) 83. Nachweis geringer Mengen Wismuth (Hutchings; Field) 167. Volumetrische Bestimmung des Wismuths (Muir) 167. 375.
Elektrolytische Bestimmung d. Bleis (Parodi u. Mascazini) 663. Bestimm. d. Bleis als Jodat (Cameron) 696.
Volumetr. Bestimm. des Quecksilbers (Tuson u. Neison) 184. Elektrolyt. Bestimm. d. Quecksilbers (Clarke) 665.
Bestimm. d. Kupferoxyduls im Kupfer (Hampe) 600. Trennung von Kupfer und Zink durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff (Larsen) 618. Volumetr. Bestimm. d. Kupfers (Weil) 778.
Auffindung von Bleioxyd in dem basisch salpeters. Wismuth (Carnot) 326. 665. (Chapuis u. Linossier) 664.
Nachweis von Cadmium (Baeley) 453. 627.
Analyse der natürlichen Columbate (Smith) 642.

Analyse organ. Verbindungen.

Vergleichung der morphiometrischen Methoden (Lynn) 158. Gewichtsanalyt. Bestimmung d. Dextrose mittels alkalischer Kupferlösung (Maercker) 584. Apparat zur Bestimmung d. Wassergehaltes der Milch (Geissler) 656. Methode zur Einäscherung versch. Mehlsorten (Borntraeger) 727.
Titrirung des Traubenzuckers im menschlichen Harn und in thierischen Flüssigkeiten überhaupt (Müller u. Hagen) 250. Empfindlichk. der essigsauren und ameisensauren Kupfersalze als Reagentien auf Traubenzucker (Müller) 250. Neue Kupferlösung zur Bestimm. der Glykose (Pellet) 280. Phloroglucin zur Nachweisung von Holzsubstanz (Wiesner) 312. Die rothe Farbenreaction für Holzsubstanz (Kielmeyer) 359. Nachweis der Holzsubstanz durch Phloroglucin (v. Wagner) 536. Reagens für reducirende organische Substanzen, bes. Glykose (Pollacci; Mazzara) 600.
Caseïn- und Fettbestimmung in der Milch (Lehmann) 9. Neues Verfahren zur Analyse der Milch, durch welches gleichzeitig Butter, Milchzucker und Caseïn bestimmt werden (Adam) 663. 712. Analyse d. Milch (Marchand) 712. Bestimm. des Buttergehaltes der Milch (Marchand) 774.
Reaction auf Citronensäure (Sabanin und Laskowsky) 23. Getreidemehlunters. (v. Wassowicz) 87. Unterscheidung der Chinaalkaloide (Godeffroy u. Ledermann) 103. Eine Reaction des Elaterins (Lindo) 167. Farbenreaction ätherischer Oele (Dragendorff u. Kossow) 440. Neue Kreatininreaction (Maschke) 601. Notizen zur Weinuntersuchung (Claus) 618. Prüfung auf Glycerin (Senier u. Lowe) 618. 712. Unters. der Butter auf fremde Fette (Heintz) 624. Zur Butterprüfungs-Methode v. Hehner (Fleischmann und Vieth) 664. Verhalten der Jodsäure zu Strychnin (Selmi) 696. Reaction auf Glykose (Lindo) 712. Empfindlichkeit einiger Reactionen auf Blausäure (Link und Moeckel) 807.
Prüfung des Mandelöls (Bieber) 14. Unterscheidung von Kunst- und Kuhmilch-Butter (Hager) 72. Unters. des Wachses (Hager) 87. Zur Analyse d. Butterfettes (Kretschmar) 104. (Hehner) 174. Butterprobe (Husson) 175. (Bachmeyer) 175. (Hager) 199. 333. (Kuleschoff) 344. (Sachsse) 600. Nachweis von Alkohol in ätherischen Oelen 208. Prüfung fetter Oele (Pinchon) 240. Das optische Verhalten verschiedener Weine etc. (Neubauer) 634.
Nachweis des Anthrachinons (Schützenberger) 167. Nachweis von schwefliger Säure im Biere (Pabst) 316. Untersuchung von Harn auf einen Gehalt an Carbolsäure (Dragendorff und Kossow) 440. Unterscheidung der Chinaalkaloide durch Sulphocyankalium (Schrage) 582. Aufsuchung des Morphins (Buri) 601. Nachweis von Galle im Harn (Casali) 601. Nachweis des Cholesterins (Schulze) 601. Nachweis kleiner Mengen Fluoren neben Phenanthren und Anthracen (Anschütz) 634. Aufsuchung von Hypoxanthin, Harnsäure und Milchsäure (Salomon) 665. Nachweis des Chloroforms u. Vorkommen des Dextrins im Harne (Reichardt) 712. Nachweis des Quecksilbers im Harne mittels Messingwolle (Fürbringer) 726. Neues Reagens auf Carbolsäure (Davy) 759. Nachweis von Indican im Harne (Weber) 760. Untersuchung der Milch auf Stärkemehl (Hager) 783.
Bestimmung des Farbstoffgehaltes verschiedener Indigosorten des Handels (Wolff) 41. Bestimmung der Kohlensäure im Blutserum (Fredericq) 54. Bestimmung der Schwefelsäure im Harn (Baumann) 152. Bestimmung des Zuckergehaltes der Milch (Gscheidlen) 168. Volumetrische Bestimmung d. Zuckers (Jones) 168. Quantitative Bestimmung der Nitrokörper (Limpricht) 184. Reductionsverhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen (Soxhlet) 218. 236. Bestim-

mung der Proteinstoffe in den Futtermitteln (Wagner) 234. Bestimmung des Glycerins und Hopfenharzes im Biere (Griessmeyer) 235. Bestimmung der Albuminstoffe in der Kuhmilch (Hoppe-Seyler) 280. Harnstoffbestimmung mit Hülfe von unterbromigsaurem Natron (Hüfner) 303. Zur Kenntniss einiger Gerbstoffbestimmungsmethoden (Kathreiner) 344. 423. Reductionsverhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen (Ulbricht) 312. Bestimmung von Dextrose und Invertzucker neben Rohrzucker (Heinrich) 409. Bestimmung des Gerbstoffes und Analyse des Thees (Eder) 601. Gewichtsanalytische Bestimmung der Glykose (Gratama) 601. Bestimmung des Raffinationswerthes d. Zuckers (Eissfeldt) 696. Qualitative und quantitative Analyse der Chinaalkaloide (Rozsnyay) 696. Quantitative Bestimmung des Glycerins im Weine (Neubauer und Borgmann) 790. Bestimm. von Alkohol u. Extract in Bier u. Wein (Wittstein) 807.

Chemische Untersuchung von Bier auf Herbstzeitlose (Dragendorff) 87. Bildung von Oxalsäure bei der Zerstörung der animalischen Substanzen nach Fresenius u. Babo (Melckebeke) 168. Notizen zur gerichtlichen Chemie (Dragendorff) 375. Neue Reaction des Brucins (Dragendorff) 391. Nachweis giftiger Pflanzenalkaloide (Selmi) 440. Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen (Chapuis) 520. Bestimmung von Mangan, Blei, Kupfer, Zink etc. (Riche) 584. Ausmittelung der Gifte organischer Natur (Heintz) 601. Unters. der Flecke auf Spermagehalt (Longuet) 790.

Werthbestimmung des Speiseessigs und des Essigsprits (Vohl) 54. Werthbestimmung d. Essigs (Jehn) 136. Bestimmung der Säure in Oelen (Geissler) 152. Bestimmung der Extraausbeute aus dem Malze (Griessmeyer) 266. Prüfung der Milch (Feser) 313. Quantitative Bestimmung des Weingeist- u. Extractgehaltes der Weine (Hager) 415. Chem. Werthbestimmung der Flores Cinae (Dragendorff) 423. Bestimmung des weinsauren Kalkes im rohen Weinstein (Scheurer-Kestner) 423. Die chemisch-analytische Methode im Dienste der Controle der Nahrungs- und Genussmittel (von Pieverling) 423. Prüfung von Bier (Schmidt) 472. Quantitative Bestimmung der Farben im Papiere (Wurster) 489. Unterscheidung des künstlichen Alizarins vom Krappextract (Goppelsröder) 523. Prüfung von Schmierölen (Deite) 558. Trennung und Bestimmung der Stearinsäure und Oleinsäure bei der Seifenfabrication (David) 568. Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Nitroglycerins im Dynamit (Ador und Sauer) 601. Prüfung der Körperfarben auf ihren Werth (Reimann) 606. Analyse des Butterfettes (Dupré) 623. Bestimmung des Harzes u. der Stärke im Papier (Wurster) 727. Mostwaage (Haas; Pillitz) 727. Werthbestimmung des Zinkstaubes (Fresenius) 743. Milchuntersuchung (Klenze) 767. Nachweis von Gyps, Schwerspath etc. im Mehle (Böttger) 639.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Generator zur Erzeugung von Heizgasen (Gröbe und Lürmann) 32. Die Phosphoritdistricte in Spanisch-Estremadura (Hartmann) 104. Speisewasserreinigung mittels Magnesiapräparat (Bohlig; Fischer) 105. Füllmasse für Gasuhren (Brünjes und Jacobsohn) 144. Abdampf- und Calcinirofen (Schneider u. Menzel) 208.

Apparate.

Hüttenbetrieb in Laurion (Winkler) 152. Apparat, um Gase mit festen Körpern in innige Berührung zu bringen (Hargreaves) 192. Röstofen für schwefelhaltige Erze (Hasenclever) 317.

Bergbau.

Die schlagenden Wetter in Steinkohlengruben (Köhler) 199. Der Leopoldshaller Salzbergbau mit besonderer Berücksichtigung der Ventilation und der Anwendung comprimirter Luft (Borchardt) 344. Beziehungen des Auftretens schlagender Wetter in Steinkohlengruben zu den Veränderungen d. Luftdruckes (Nasse) 408. Die neueren Aufschlüsse der Kalisalzlagerstätte zu Stassfurt (Schrader) 408. Salzlager bei Aschersleben (Ramdohr) 607. Diffusion der schlagenden Wetter (Coquillion) 634. Einfl. des Kohlenstaubes auf die Entstehung schlagender Wetter in den Kohlengruben (Simonin) 665.

Metalloide.

Verfahren, atmosphärischer Luft Sauerstoff zu entziehen (Treutler) 479. Ozonapparat (Bartlett) 736.

Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies (Lunge und Salathe) 41. Berechnung des verbrannten Schwefels aus dem Sauerstoffgehalte der Bleikammer-Austrittsgase (Lunge) 136. Apparat zur Concentration von Schwefelsäure auf 66° B. (de Hemptinne) 152. Swoszowicer Schwefel- u. Schwefelkohlenstofflager (Nawratil) 281. Functionen des Gloverthurmes (Hurter) 344. Wiedergewinnung d. Schwefels aus Sodarückständen (Hewitt) 352. Zusammensetzung der Schwefelsäure in den Denitrirungsthürmen (Davis) 360. Neue Schwefelsäureconcentrations-Ap-

parate 416. Denitrirende Function des Gloverthurmes (Lunge) 424. 569. Combinirter Blei- u. Platinapparat zur Concentration von Schwefelsäure (Kalbfleisch) 480. Zur Schwefelkohlenstofffabrication in Swoszowice (Winkler) 568. Denitrirende Function des Gloverthurmes (Hurter) 569. Darstellung von schwefliger Säure (Parnell) 784. Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen etc. (Gerlach) 192. 814. Reinigung der Schwefelsäure von Arsen (Kechnie u Gentles) 816.

Beitrag zum Deacon'schen Chlorprocess (Hensgen) 296. Darstellung von Chlor und Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium (Solvay) 336. Apparat zur Herstellung trocknen Chlorkalkes (Maletro) 448. Braunsteinregeneration (Weldon) 568.

Extraction des Jods und Broms aus dem Kelp (Galloway) 696. Neue Methode der Bromfabrication (Frank) 790. Jodindustrie in Frankreich (Deite) 791.

Gewinnung v. Salpetersäure (Molloy u. Warren) 400.

Verunreinigung des käufl. Ammoniaks (Donath) 696.

Die chemische Technologie d. Wassers (Fischer) 415. Reinigung magnesiahaltiger Wässer geg. Kesselsteinbildung (Günsberg) 584.

Künstliche Darstellung von Knochenkohle 268 Darst. von Kohlensäure unter beliebiger Spannung (Beins) 832.

Alkalien, Glas, Salze.

Rotirende mit stationärem Rührer versehene Zersetzungspfanne etc. (Pease, Johns und Walsh) 816.

Gewinnung von schwefelsaurem Kalium aus Kieserit und Chlorkalium (Borsche) 48. Darstellung von schwefelsaurem Kalium aus Kaynit resp. Kieserit (Brünjes) 192. Apparat zur Verarbeitung von Ammoniakwasser auf ammoniakalische Producte (Grüneberg) 192. Fabrikgemässe Darstellung von Jod, Brom und Kaliumnitrat beim Ammoniaksodaprocess (Schmidt) 200. Darstellung von Aetzalkalien und Thonerdepräparaten (G. und F. Löwig) 288. Darstell. von Schwefelnatrium (Welton) 288. Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen (Hewitt) 352. Boraxgewinnung in Amerika (Durand) 447. Fabrication von kaustischen Alkalien etc. (Knab) 719.

Ueber neutrales Glas (Benrath) 73. Krystallisation von Metalloxyden aus Glas (Ebell) 250. Herstellung von Metallüberzügen auf elektr. Wege (Wright) 267. Darstellung von unterschwefligsaurem Natron (Powell und Atkins) 272. Mittheilungen über das Wasserglas (Meyer) 281. Verh. und Natur der nur mit Alkali geschmolzenen Gläser (Ebell) 442. Auflösung des Platins in Schwefelsäure (Scheuer-Kestner) 442. Härtung des Glases 592. Darstellung von Presshartglas (Siemens) 784.

Alcarrazzathon 95. Lüstrefarben (Schwarz) 128. Plastilina (Giesel) 250. Fabrication von Graphittiegeln in Nord-Amerika 319. Japanesisches Porcellan (Gümbell) 366. Brennen von Ziegelsteinen im Ringofen (Fischer) 424. Plastilina (von Wagner) 496. Bestimmung des Stickstoffgehaltes bei Pflanzenanalysen (Sestini) 634. Analyse von Glasurthonen für die sogenannten Bunzlauer Geschirre (Seger) 697.

Sodafabrication (Weldon) 109. (Gerlach) 400. (Gutzkow) 400 Zwei Varech-(Kelp-)Analysen (Bode) 137. Concentrirte Wasserglaslösung (Claus und Lowndes) 256. Verbesserungen an den Oefen für die Fabrication von Natrium- und Kaliumsulphat (Muspratt) 319. Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellaugen durch Salzsäure (Lunge) 360. 568. Darstellung von Soda aus Natriumsulphid (Condy) 368. Darstellung von Sulphat (Best u. Morris) 368. Gedeihen und Werthbestimmung des gebrannten Kalkes (Stingl) 394. Darstellung von Kalium- und Natriumsulphat (Hargreaves) 432. (Black u. Hill) 478. Fabrication des kohlensauren und doppeltkohlensauren Natrons etc. (Solvay) 464. Fabrication chromsaurer Salze (Drummond u. Donald) 479. Fabrication von Aluminiumsulphat (Croll) 671. Apparat zum Ammoniaksodaprocess (Schmidt) 790. Darstellung von wasserfreiem Natriumsulphat (Pechiney) 816. Anwendung des Gaswassers zur Fabrication von Kaliumcarbonat (Wallace und Claus) 832.

Erdsalze.

Gewinnung von Barytsalzen (Wallace u. Claus) 112. Erzeugung von schwefelsaurer Thonerde für Papierfabriken (Bichon) 152. Bichon's Erzeugung von schwefelsaurer Thonerde für Papierfabriken (Rademacher) 296. Kryolith und seine Verwendungen (Brenton) 472. Fabrication von Alaun (Spence) 464. 479. Herstellung von Strontiumcarbonat (Grünberg) 800. Fabrication eisenfreier schwefelsaurer Thonerde (Laur) 816. Ausscheidung von Thonerde aus Phosphaten (Humphrey) 832.

Salze der schweren Metalle.

Bleiweissfabrication (Martin) 16. Selbstentzündung des Wasserstoffs an der Luft durch fein vertheiltes Zink (Hofmann) 351. Verwerthg. des Chromalauns (Filsinger) 479. Anfertigung von Metalloxyden in feiner Zertheilung (Weiskopf) 605. Fabrication von Kalium- und Natriumchromat (Gorman) 639. Numeït, ein neuer Schmuckstein (v. Wagner) 727.

Metallurgie.

Allgemeines.

Zusammensetzung und industrielle Verwerthung d. Gase aus den metallurgischen Feuerstätten (Cailletet) 9. Chrombergbau der Gewerkschaft Hofmann-Ernest (Fels) 23. Abscheidung des Phosphors vom Eisen (Tunner) 24.

Bergbau und Mineralreichthum Algeriens (Tappe) 42. Der grösste Dampfhammer der Erde 48. Photometrische Temperaturbestimmung (Kollmann) 72. Ausnutzung d. schwefligen Säure in den Blenderöstgasen 96. Röstofen für Schwefelkies u. Zinkblende (Hasenclever) 285. Ponsaelion u. Cyanon (Thompson) 344. Erzeugung von Siliciummetall (Hollway) 448. Auskleidung der Bessemerbirne oder des Flussstahlflammofenherdes mit einem Kohlenfutter etc. (Osann) 624. Construction, Dimension und Leitung der Hohöfen (Whitwell) 697. Hüttenwerke in Colorado (Rolland) 791. Freiberger Hüttenwerke (Langer) 823. Quecksilberbergwerk von Almaden (Ernst) 822 Gasfeuerung beim Dampfkesselbetriebe (Kasalovsky) 823. Anordnung und Construction der Luppenwalzwerke (Kollmann) 282.

Eisen.

Anwendung von sauerstoffreicher Luft in Gebläseöfen (Hornbostel) 88. Directe Darstellung von Eisen und Stahl (v. Ehrenwerth) 105. Eisenhüttenmännisches aus England (Pelatan) 152. 200. Eigenschaft der Verbindungen des Eisens mit anderen Metallen (Billings) 569. Entfernung des Phosphors aus Eisenerzen (Stead) 807.

Zur Geschichte d. Hohofenformen (Hunter) 137. Reduction der Eisenerze (Tholander) 200. Statistik der Hohöfen 336. Formen u. innere Dimensionen von Hohöfen (Gruner) 458. Classification von Eisen und Stahl 523. Apparat zur Einführung fester Substanzen mit dem Gebläsewind in den Hohofen (Alberts) 576. Regeneratoren zur Winderhitzung für Hohöfen (Harmann) 697.

Darstellung von Ferromangan im Hohofen (Stöckmann) 73. Beziehungen zwischen der äusseren Erscheinung des Roheisens und seinen inneren Eigenschaften (Hortmann) 266. Darstellung von Chromeisen und einer Legirung von Mangan und Eisen und Chrom (Hollway) 288. Verbesserungen in der Eisen- und Stahlfabrication (Bell) 384. Einfluss des heissen Windes, der Art des Chargirens etc. auf den Hohofengang (Wolters) 602. Hartguss (v. Schütz) 697.

Darstellung des schmiedbaren Gusses (v. Tunner) 158. Verhalten phosphorhaltigen Roheisens beim Puddeln (v. Kerpely) 352. Fortschritte im mechanischen Puddeln (Dürre) 489. Directe Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl (du Puy) 620. Schwefel und Phosphor im Eisen (Kern) 697. Blair's Eisendarstellung (Ireland) 697. Dank's Puddelofen 719. Directe Darst. von Eisen u. Stahl (Siemens) 808.

Zusatz von Mangansiliciumlegirungen bei Stahlgüssen (Köhler) 54. Flussstahlerzeugung in Flammöfen (Osann) 208. Dichte Stahlgüsse (Gautier) 266. Herstellung und Bearbeitung des Stahles (Tschérnoff) 312. Production u. Constitution des Chromstahles (Boussingault) 520. 728. Zur Theorie des Stahles (Williams) 590. Chromstahl (Rolland) 697.

Vorkommen von Sauerstoff im Bessemerstahl (Kern) 200. Untersuchung über den Bessemerprocess (Müller) 360. Zustand des Siliciums im Bessemerstahl (De Koninck und Ghilain) 602. Reduction geschmolzener Eisenerze in der Bessemerbirne (Dalen) 671.

Uebrige unedle Metalle.

Gewinnung des Metalls aus seinen Silicaten (Pitt) 96.

Zinkgewinnung bei ununterbrochenem Betriebe im Gebläseschachtofen (Köhler) 266.

Fabrication von Eisenmangan (Jordan) 520.

Darstellung von Nickel aus neucaledonischen Erzen (Parkes) 368. Darstellung des Nickels (Badoureau) 472. Verschmelzung von nickelhaltigem Magnetkies zu Krakerö (Bode) 715. Verhüttung geschwefelter Nickelerze (Schweder) 807.

Edle Metalle.

Reinigung u. Entsilberung von Werkblei (Rosswag u. Geary) 367. Entsilberung und Raffination von Werkblei auf elektrolytisch. Wege (Keith) 808. Zusatz von Phosphor beim Kupferraffiniren (Lismann) 251. Metallurgische Fällung des Kupfers durch den elektrischen Strom (Keith) 282. Analyse verschiedener alter in den Provinzen Brandenburg und Posen gefundener Bronzen (Salkowsky) 295. Behandlung von Kupfererzen (Mason) 671. Phosphorkupfer u. Mangankupfer (Rössler) 791.

Gewinnung des Vanadins aus den Uranerzen von Joachimsthal (Patera) 137. Darstellung von technisch reiner Wolframsäure und Wolframmetall (Filsinger) 489. Das Aluminium auf der Pariser Weltausstellung 1878 (Winkler) 808.

Quecksilberhüttenprocess (Patera) 458.

Silberextraction (Kröncke) 42. Silberextraction nach dem Reese-River-Process in Colorado (Egleston) 88. Zugutemachung der silberhaltigen Oxyde aus der Entsilberung des Werkbleis durch Zink (Schnabel) 288. Abscheidung geringer Mengen Silber aus Kupferlösungen (Mayer) 384. Kupfer- und Silbergewinnung auf nassem Wege (Drouin und de Bayères de Torres) 704. Extraction silberhaltiger Fahlerze zu Baranca in Mexico 830.

Reinigung von Graphit (Bessel) 304.

Verarbeitung der Metalle.

Loth für Gold auf Aluminiumbronze (v. Schwarz) 344.

Messingfärbung (Schwarz) 128. Behandlung silberhaltiger Erze (Lyte) 671. Erzeugung eines höheren Glanzes bei der Verzinnung des Weissbleches 719. Emaille für Guss und Schmiedeeisen (Raeb) 800.

Ueberziehen von Eisen mit Platin (Johnson) 112. Vernickelung (Kayser) 127. Weissieden mit Silber (Roseleur) 143. Aetzwasser für verschiedene Metalle (Herrburger) 480. Nickel-

lösung für galvanische Vernickelung (Unwin) 448. Ueberziehen von Metallen mit Platin auf galvanischem Wege (Böttger) 523. Ammoniumeisensulphat zum Verstählen von zum Kunstdruck bestimmten Kupferplatten (Böttger) 687.

Cämente, Kitte, Baumaterialien.

Herstellung künstlicher Pflastersteine (Braun) 368. Darstellung künstlicher Steine (Zernikow) 368. Die in Cämenten vorkommenden Schwefelverbindungen (Kämmerer) 477. Mörtel (Wagner) 656. Zusammensetzung eines Thones von Grossalmerode (Bischof) 697.

Zuckerfabrication.

Extraction des Kalkes aus Knochenkohle (Krieger) 138. Eine Constante der Nicht-Zucker-Zusammensetzung im gewöhnlichen ersten Producte (Strohmer) 168. Reinigung roher Zuckersäfte mittels Thonerdehydrat (Kohlrausch) 185. Entfärben und Reinigen von Zuckersäften (Geistodt und Plicque) 272. Künstliche Darstellung von Knochenkohle 288. Einwirkung verschiedener Substanzen auf den krystallisirbaren Zucker (Pellet) 472. Gehalt der Zucker an Zuckerstoff (Maumené) 606. Darstellung von Invertzucker (Maumené, Cail u. Co.) 703. Gewinnung von Zucker aus Melasse (Steffen) 717. Behandl. der saturirten Säfte behufs Herstellung einer bestimmten Alkalinität (Pellet) 774. Chemische Constitution der Rübenzuckermelasse (Gunning) 791.

Producte der Gährung.

Wein.

Conservirung des Weines durch Salicylsäure (Nessler) 14. Oenochemische Untersuchungen (Buchner) 89. Bereitung von Schaumwein durch Sättigung mit Kohlensäure (Hennig) 110. Darstellung des Oenolins (Varenne) 184. Das Weingrünmachen neuer Fässer (v. Bibra) 282. Verfälschung des Weines (Neubauer) 327. Weinsteingehalt der Weine (Buchner) 489. Ueber den umgeschlagenen Wein im südlichen Frankreich (Gautier) 503. Farbstoffe des Weines (Gautier) 601. Eisenhaltiger Farbstoff des Weines (Gautier) 634. Zur Weinverfälschung (v. Lepel) 698. Klärung und Conservirung des Weines (Weigert) 702. Apparate zum Pasteurisiren des Bieres (Leyser, Ross, Portner) 718. Mostwaage (Haas; Pillitz) 727. Weinfälschung (Neubauer) 736. Rothweinbereitung (Kernlter) 784. Glyceringehalt des Weines (Neubauer und Borgmann) 790.

Bier.

Untersuchung von Bier auf Herbstzeitlose (Dragendorff) 87. Prüfung der Nahrungsmittel im Bier (Reichardt) 119. Säuren d. Bieres (Griessmeyer) 254. Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei (Griessmeyer) 266. 442. 634. 697. Verfahren zur Aufbewahrung des Hopfens (Breithaupt) 296. Die russische Methbrauerei (Cech) 312. Verfälschung des Bieres (Sell; Lintner) 327. Verfälschung und Prüfung von Bier (Schmidt) 472. Gährung des Bieres (Müller) 634. Berechnung des Extractgehaltes und der Schüttung der Biere (Griessmeyer und Schultze) 698. Salzgehalt der englischen Biere (Griessmeyer) 699. Sake, das alkoholische Getränk der Japanen (Korschelt) 775.

Andere.

Ofen zur Darstellung von Holzessigsäure ohne besondere Anwendung von Brennmaterial (Scheffler) 384.

Organische Präparate.

Darstellung von Mehlpräparaten, welche Dextrin und Traubenzucker enthalten (Frerichs, Boie und Stromfeldt) 432. Darstellung von Chloralhydrat im Grossen (Martius) 458. Künstliche Darstellung von Vanillin (Haarmann) 576.

Nahrungsmittel.

Unterscheidung von Kunst- und Kuhmilchbutter (Hager) 72. Ausnutzung d. Maises durch Ausscheidung des Oeles und Verbesserung der Mehlsubstanz (Cavayé) 73. Zusammensetzung und Reife des Parmesankäses (Manetti und Musso) 138. Untersuchung der Butter auf fremde Fette (Reichardt) 234. Nachweis einiger Surrogate im gemahlenen Kaffee (Krauch) 235. Frankfurter Essigessenz 640. Unterscheidung des geölten vom nicht geölten Weizen (Himly) 715.

Färberei.

Allgemeines, Beizmittel.

Rolle der Schwefelmilch in der Färberei (Raimann) 54. 319. Bleich- und Färbeapparat für Garnklötzer (Göhring) 73. Das Wasser in den Druckereien, Färbereien und Bleichereien (Kielmeyer) 424. Verwendung des chlorsauren Chromoxyds in der Baumwolldruckerei (Despierres, Tatarinoff u. Scheurer) 568. Beize für die Türkischrothfärberei (Müller-Jacobs) 768.

Bleichen und Färben.

Verbesserungen beim Bleichen und Vorbereiten für das Färben oder Drucken von Baumwolle, Wolle etc. (Sachs) 64. Bunter Aetzfarbendruck auf küpenblauer Baumwolle (Dépierre) 152. Bleichen von Thierfasern (Kallab) 273.

Theerfarbstoffe.

Darstellung von Alizarinfarbstoffen (Johnson) 64. Phenolfarbstoffe (Erhart) 88. Darst. alkoholischer Chloride und deren Anwendung

zur Erzeugung von Farbstoffen (Monnet und Reverdin) 107. Neuer gelber Farbstoff (Meldola) 192. Neue Farbstoffe (Gérard, Willm und Bouchardat) 272. Carburirung von Gas und Luft mit Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe (Josiha und Kidd) 384. Zur Geschichte der Anilinfabrication (Häussermann) 521. Violaceïn und Eupitton (Liebermann) 568. Nicht nachgrünendes Anilinschwarz (Grawitz) 568. Malachitgrün (Martius) 587. Galleïn und Cöruleïn (Durand) 634. Einfluss der Alkaloide, welche dem Dimethylanilin in dem käuflichen Methylanilin beigemischt sind, auf die Entstehung des Violetts (Nölting und Reverdin) 697. Bedeutung des künstlichen Purpurins für die Färberei und Druckerei (Dupuy) 698. Rolle des Metatoluidins bei der Entstehung des Anilinrothes (Nölting und Reverdin) 698. Resorcinfarbstoffe (Bindschedler u. Busch) 830.

Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Darstellung des Indigcarmins (Joclet) 157. Reduction des Indigos unter Mitwirkung von Glycerin (Prud'homme) 717.

Mineralfarben.

Broncefarben (Hess) 13. Darstellung einer rothen Ultramarinfarbe (Zeltner) 176. Darstellung von violettem Ultramarin (Zeltner) 320. Darstellung von Farben, welche dem Englisch-Roth ähnlich sind, aus Eisenabfällen (Steinau) 336.

Anstrichfarben und Lacke.

Goldlack für Leder 336. Darstellung des schwarzen Lederlackes und lackirter Ledersorten (Hennig) 317. Anwendung der Eosin- und Fluoresceïnlacke als unschädliche Decorationsfarben (Turpin) 495. Schwarzer Lack für Metall u. Holz 800.

Photographie.

Albert's photographischer Naturfarbendruck (Kayser) 160. Eigenschaft des Chrysoidins, chemisch wirksame Strahlen abzuhalten (Eder und Toth) 184. Polychromer Lichtdruck (Schnauss) 327. Ueberziehen von Gelatinefolie mit Collodium für den Kohledruck (Meinerth) 344. Directer Druck von Gasnegativen etc. (Brand) 380. Anfertigung von Jod-, Brom- und Jodbromsilberplatten für polychromen Druck (Obernetter) 459. Porotypie (Böttger) 573. Verstärkung der photograph. Negative durch Schwefelkalium (Richard) 623. Neues photographisches Momentverfahren, der sogenannte Blitzprocess 768. Reactionen der Chromsäure und der Chromate auf Gelatine, Gummi, Zucker und andere Substanzen etc. (Eder) 792. Gallussäureentwickler für trockne Platten (Taylor) 824.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Lagerverlust von Kohle 31. Heizwerth von Braunkohlen (Gerland) 31. Selbstentzündung von Kohlen in Schiffen (Schiller) 521. 542. Selbstentzündung der Kohle (Abel und Percy) 522. 542.

Petroleum.

Herstellung und Ausrüstung der Petroleum-Bohrbrunnen in Nordamerika (Höfer) 200. Russisches und amerikanisches Kerosin (Biel) 327. Einwirkung hoher Temperaturen auf Petroleum, Braunkohlentheer etc. (Letny) 697.

Kohlenproducte.

Natur der leicht flüchtigen Producte in den rohen Benzinen (Vincent u. Delachanal) 235. Knochenbrennofen (Huyard) 250. Amerikanische Benzine (Häussermann) 344. Destillation von Anthracen (Cabot) 368. Aethylalkohol in Steinkohlentheer (Witt) 415. Zersetzung des Braunkohlentheeröles in der Glühhitze (Salzmann und Wichelhaus) 442. Zersetzung des Braunkohlentheeröles in der Glühhitze (Liebermann und Burg) 442. Zersetzung des Petroleums und des Braunkohlentheers durch Glühhitze (Letny) 634. Zersetzung des Holztheers in der Glühhitze (Atterberg) 634. Darstellung von Benzol aus Braunkohlentheer (Salzmann und Wichelhaus) 697.

Gasfabrication.

Reinigung des Leuchtgases von Theernebeln (Schwarz) 158. Reinigung von Leuchtgas (Wallace u. Claus) 304. (Clark) 524. (Marriot) 736. Verfahren u. Apparate zur Leuchtgasbereitung (Salisbury) 384. Trockne Destillation von Kohle und bituminösen Körpern (Young) 416. Torfgas (Rinnman) 424. Carburirung von Wassergas (Stacey) 432. Behandlung des Leuchtgases mit temperirtem Theer etc. (Aitken) 464. Reinigungsverfahren für Gase (Klönne) 478. Leuchtgasfabrication (Marschall) 479. Verbesserungen in der Leuchtgasfabrication (Aitken) 479. Zur Kenntniss des Erdöles (Fischer) 537. 553. Entschwefelung von Leuchtgas etc. (Redwood) 656.

Heizung.

Gasfeuerung (Mühlig) 792.

Beleuchtung.

Beleuchtung mit schweren Mineralölen (Lissenko) 151. Leuchtkraft des Benzols (Frankland u. Thorne) 168. 424. Prakt. Wink für Gasbeleuchtung (van Eyndhoven) 666.

Zünd- und Sprengstoffe.

Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit

(Sauer u. Ador) 73. Neue Explosivmischungen (Schwarz) 105. Carboazotin, ein neues Sprengmittel 112. Stickstoffgehalt d. Nitroglycerins im Dynamit (Hess) 235. Feuerlöschcomposition (Schöhurock) 256. Sprengmittel (Judson) 272. (Fahnejelm) 304. Präparation von Schiessbaumwolle (Muencke) 576. Verbesserung in der Fabrication der Schiessbaumwolle (Davey) 640. Nitroverbindungen der Cellulose (Wolfram) 792.

Fette.

Thonerdehaltige Seife (Kempf) 48. Reifen und Krankheiten des Cantalkäses (Duclaux) 313. Darstellung künstlicher Butter (Mège) 640. (Nootenboom) 640. Apparat zum Ausschmelzen von Oleomargarin und Butyrin aus dem Nierentalg des Rindes (Jaroslawski) 784. Verfahren zur Bereitung von phosphorsaures Natron enthaltenden Seifen (Funk und Eltze) 464. Abnorme Löslichkeit gewisser Körper in alkalischen Seifen und Resinaten (Livache) 665.

Faserstoffe.

Trennung von Thier- und Pflanzenfasern in gemischten Geweben (Gaudchaux-Picard) 272. Bleichen vegetabilischer Faserstoffe (Beyrich) 815.

Erkennung von Baumwolle in leinenen Geweben (Böttger) 317.

Benzoësäure in der Wollwäsche (Taylor) 351.

Verwerthung des Wollschweisses (Fischer) 698.

Leimung des Papiers (Wurster) 15. 251. Anwendung des Chlorkalkes zum Bleichen des Papierstoffes (Müller) 42. Leimung des Papieres (Tedesco) 206. Herstellung der Cellulose (Wiegand) 344. Bestimmung der Farben im Papiere (Wurster) 489. Neues Bleichverfahren für Papierfabrication (Erfurt) 718.

Harze, Guttapercha, ätherische Oele etc.

Bereitung von Copalfirniss (Schwarz) 282. Lösungsmittel für Guttapercha 317.

Leder und Gerberei.

Eisengerbung; Kastanienbolz und Kastanienholzextract als Gerbmittel (Fol) 42. Gerben von Leder mit Eisensalzen (Goltfriedsen) 152. (Knapp) 240. 477. 602. 718. (Müntz) 266. Einfl. der Bestandtheile eines Wassers auf die Gerberei (Eitner) 175. Quebracho, ein neues Gerbmaterial 224.

Verschiedenes.

Fleckenreinigung.

Trockne chemische Reinigung der Wolle (Delamare) 73. Beseitigung der Flecke durch Pyrogallussäure in Leinen (Hager) 408.

Verfälschung.

Getreideuntersuchung (v. Wassowicz) 87. Nitrobenzol in geistigen Getränken (Debrunner) 157. Surrogate im gemahlenen Kaffee (Krauch) 235. Verfälschung des Bieres durch schweflige Säure (Pabst) 316. (Sell; Lintner) 327. (Schmidt) 472. Verfälschung des Weines (Neubauer) 327. 736.

Diverse technische Notizen.

Holzbeizen (Leo) 159. Wiederherstellung alter unleserlich gewordener Schrift (v. Bibra) 256. Reinigung alter Oelgemälde (v. Bibra) 271. Zeichnen der Wäsche (Hager) 408. Celluloid 478. 831. Aufbereitung der Abfallwässer von Wollwäschereien u. Walkmühlen (Neumann) 496. Bleichen von animalischer Gespinnstfaser mit unterschwefliger Säure und Indigo (Kallab) 602. Reinigung v. Messing-, Bronce- u. Silberwaaren (Artus) 640. Ausbessern von Platingefässen (Garside) 666. Chemische Beschaffenheit der zu Mykene entdeckten metallischen u. mineralischen Antiquitäten (Mitsopulos) 698. Apparat zur Scheidung löslicher u. unlöslicher, sowie flüchtiger u. nicht flüchtiger Substanzen (Kühnemann) 752.

Statistisches.

Bergwerkstatistische Nachrichten aus Norwegen (Weltz) 360. Kohlen- und Eisenreduction der Erde (Pechar) 671. Bergwerksbetrieb Oesterreichs im Jahre 1877 720.

Berichtigungen.

1877. S. 888 ergänze: Reissig, W., Verfahren, Gypsabgüsse gegen Abwaschungen widerstandsfähig zu machen 656.

1878. S. 2, Z. 26 v. u. l. $BaJ_2O_6 + 6H_2O$ st. Ba_2JO_3.

— S. 2, Z. 22 v. u. l. BaJ_2O_6 st. Ba_2JO_3.

— S. 22, Z. 30 v. o. hinter Stickstoff schalte ein: in Form eines Amonlaksalzes, Kohlenstoff.

— S. 81, Z. 29 v. o. l. entleuchteten st. erleuchteten.

— S. 132, Z. 6 v. u. lies Diphenylenmethan statt Diphenylenketon.

— S. 178, Z. 33 v. u. l. Kohlenoxyd st. Kohlenstoff.

— S. 179, Z. 6 v. o. über der ersten Columne l. A.; über der zweiten Col. l. B.

— S. 200, Z. 2 v. o. l. Barometerstand st. Thermometerstand.

— S. 228, Z. 20 v. o. hinter „.... werde" schalte ein: Die Säure des schwer löslichen Barytsalzes erwies sich aber als Malonsäure.

1878. S. 228, Z. 20 v. o. l. Malonsäure st. Muconsäure.

— S. 296, Z. 3 u. 4 v. o. l. Salzsäuregas st. Schwefelsäuregas.

— S. 321, Z. 3 v. o. l. Less st. Lees.

— S. 335, Z. 2 v. o. l. CO_2 st. CO.

— S. 352, Z. 13 v. u. l. Hewitt st. Heuritt.

— S. 368, Z. 10 v. o. l. carneum st. corneum.

— S. 383. Z. 13 v. o. l. Sachtleben st. Sachslehen.

— S. 479, Z. 26 v. o. l. Kaliumdisulphat st. Kaliumdisulphit.

— S. 559, Z. 27 v. o. l. überchlorsaures.

— S. 567, Z. 31 v. o. l. Sauerstoff st. Kohlensäure.

— S. 580, Z. 21 v. o. l. Hexoylens st. Hexylens.

— S. 644, Z. 12 v. u. l. Dialkylsulphide st. Diallylsulphide.

— S. 655, Z. 13, 14, 15 u. 23 l. 34×10^{-9} etc.

— S. 705, Z. 20 v. u. l. Nitrosylsilber, AgNO st. Nitrosilber, $AgNO_2$.

№ 1. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Januar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die künstliche Darstellung von Korund, Rubin und verschiedenen krystallisirten Silicaten, von E. Fremy u. Feil. — Kleine Mittheil. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Lecher, Ueber die *Wärmecapacität der Mischungen von Methylalkohol und Wasser.* Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass einige dieser Gemische noch grössere Wärmecapacität besitzen als Wasser und verdünnter Aethylalkohol, also die grösste bisher bekannte unter allen Körpern mit Ausnahme des Wasserstoffes. (Wien. Anz. 1877. 224.)

A. V. Harcourt, Ueber eine *neue Lichteinheit für die Photometrie.* Vf. verbreitet sich zuvörderst über die Mängel der in der Photometrie jetzt gebräuchlichen Lichteinheit der Kerze, und zeigt, dass die derselben anhaftenden Fehlerquellen Irrthümer bis zu 10 p. c. und mehr in der Beurtheilung der Lichtstärke veranlassen können. Er schlägt, um diesem Uebelstande abzuhelfen, eine andere Lichteinheit vor, ohne jedoch das gebräuchliche Lichtmaass, die Kerze, in Wegfall zu bringen; vielmehr soll nur statt der veränderlichen und nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmten Lichtstärke einer gewöhnlichen Kerze eine Flamme in Anwendung gebracht werden, welche, indem sie durch die Verbrennung einer bestimmten Menge reiner und genau qualificirter Substanz erzeugt wird, eine immer gleiche Lichteinheit besitzt. Das Material, welches er hierzu in Vorschlag bringt, ist *Pentan*, erhalten durch fractionirte Destillation von amerikanischem Petroleum. Die bei 50° C. übergehende Fraction besteht nämlich, wie Vf. durch die Analyse und Dampfdichtebestimmungen darthut, aus fast reinem Pentan. Man mischt eine bestimmte Quantität hiervon mit einem gemessenen Quantum Luft, in welchem die flüchtige Flüssigkeit rasch und vollständig verdampft, und lässt dieses Gemenge aus einem Brenner von bestimmter Weite unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen ausströmen, so dass innerhalb einer gewissen Zeit ein bestimmtes Gasvolum verbrennt und dadurch eine völlig ruhige Flamme von bestimmter Höhe entsteht. Die Luft wird in einem durch Wasser abgesperrten Gasometer abgemessen und das Pentan als Flüssigkeit durch eine mit Hahn versehene Trichtervorrichtung hineingebracht. Vf. zeigt, dass die Fehler, welche durch die geringe Absorptionsfähigkeit des Wassers für Pentan veranlasst werden, zu vernachlässigen sind. Folgendes sind die Zahlenwerthe, durch welche die neue Lichteinheit bestimmt ist. 600 Vol. Luft werden mit dem Dampfe von 1 Vol. flüssigen Pentans (entsprechend 210 Vol. Dampf bei 15,6°) gesättigt; der Durchmesser des Brenners ist $^1/_4$ Zoll engl. (6,34 mm), die Temperatur 60° F. (15,6° C.), der Druck 30 Zoll engl. (762,1 mm); der Consum beträgt per Stunde $^1/_2$ Cubikfuss (14,1577 l) des Gemenges. Die dadurch erzeugte Lichtintensität entspricht der in England durch Parlamentsacte festgestellten, d. h. der Flamme einer Walrathkerze (6 aufs Pfund), welche 120 Grains per Stunde verzehrt. (Chem. N. **36.** 103.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber den *Einfluss des Druckes auf chemische Erscheinungen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 310; C.-Bl. 1877. 290.)

Berthelot, Beobachtungen über den *Mechanismus chemischer Reactionen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 312; C.-Bl. 1877. 553.)

Berthelot, Neue Beobachtungen über die *beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure frei werdenden Wärmemengen.* Die Schwefelsäure entwickelt immer die gleiche Menge Wärme, mag sie frisch erhitzt oder lange Zeit aufbewahrt worden sein. Dies hat Vf. bereits in den Jahren 1871 und 1874 bei Gelegenheit anderer Versuche gefunden. Um aber genauere Unterlagen hierfür zu gewinnen, stellte er weitere Versuche an, indem er 1 Thl. gekochte Schwefelsäure (welche fast 98 p. c. Säurehydrat enthielt) und 70 Thle. Wasser mischte.

Schwefelsäure mehrere Jahre aufbewahrt	entwickelt bei	22°	168,2	Cal.
„ seit 1 Monat „	„	20°	167,0	„
„ frisch zum Sieden erhitzt	„	17°	166,6	„

Die Differenzen dieser Zahlen sind sehr klein. Sie werden noch geringer, wenn man sie auf dieselbe Temperatur, z. B. 22° bezieht, dann erhält man 168,2, 167,4 und 168,3 Cal. Vf. hat ferner gezeigt, dass die so erhaltenen Lösungen bei der Verbindung mit Basen die gleichen Wärmemengen entwickeln. SO_4H (49 g = 2 l) + NH_3 (17 g = 1 l) bei 22° entwickeln:

Schwefelsäure frisch erhitzt und frisch gelöst . . .	+14,56 Cal.
„ seit 12 Jahren gelöst	+14,54 „

Die hier beschriebenen Versuche sind eine Anwendung einer in der Thermochemie allgemein gebrauchten Methode zur Nachweisung langsamer Transformationen, welche unter dem Einflusse der Zeit oder der Wärme in festen, flüssigen oder gasförmigen Körpern von Statten gehen, z. B. die langsame Zersetzung des gasförmigen Ozons, die Umwandlung in Lösungen der Eisenoxydsalze durch die Zeit oder durch die Wärme, die allmälige Metamorphose des wasserfreien Kaliumdisulphates in seinen Lösungen, die freiwillige Zersetzung des dreibasischen phosphorsauren Ammoniaks in zweibasisches Salz und freies Ammoniak, die progressiven Aenderungen der Niederschläge sowie die eines frisch geschmolzenen und erstarrten Körpers, z. B. des Chlorhydrates etc. Alle diese Versuche sind von dem Vf. früher ausgeführt worden. Diese Methode, deren Tragweite und Schärfe noch nicht genügend gewürdigt zu sein scheinen, besteht darin, die verschiedenen Systeme, deren Aenderungen man studiren will, auf einen identischen durch Messungen genau bestimmten Endzustand zu bringen. (C. r. **85.** 919.)

3. Anorganische Chemie.

J. B. Hannay, *Prüfung von Substanzen nach der Zeitmethode.* (J. Chem. Soc. **32.** (II.) 381; C.-Bl. 1877. 449.)

W. Ramsay, *Entwässerung von Hydraten nach der Zeitmethode.* 1. Eisen- und Aluminiumhydrat. (J. Chem. Soc. **32.** (II) 395; C.-Bl. 1877. 449.)

W. Stevenson, Ueber *Jodide und Jodate.* Vf. empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von Jodsäure, Jodwasserstoffsäure, Jodiden und Jodaten. Man löst 2 Thle. Barythydrat in 4 Thln. siedenden Wassers, setzt 3 Thle Jod hinzu und filtrirt die farblose Lösung, welche nach der Gleichung $6BaH_2O_2 + 12J = Ba_3JO_3 + 5BaJ_2$ entsteht. Der Niederschlag von Bariumjodat wird zur Darstellung von Jodsäure durch Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Durch Wechselzersetzung desselben mit einer äquivalenten Menge eines löslichen Sulphates erhält man das entsprechende Jodat, z. B. $Ba_3JO_3 + (NH_4)_2SO_4 = BaSO_4 + 2NH_4JO_3$. In derselben Weise verfährt man mit dem Filtrat von Bariumjodat, welches das Bariumjodid gelöst enthält. Es liefert mit Schwefelsäure versetzt Jodwasserstoffsäure und giebt durch Wechselzersetzung mit dem löslichen Sulphate das entsprechende Jodid, z. B. $BaJ_2 + MgSO_4 = BaSO_4 + MgJ_2$. (Chem. N. **86.** 201.)

Harcourt und **Lupton,** *Abscheidung des Stickstoffs aus der atmosphärischen Luft.* Wenn man den Stickstoff aus der atmosphärischen Luft dadurch gewinnt, dass man letztere über glühende Kupferspähne leitet, so muss man eine sehr grosse Menge von letzteren anwenden, da die Reaction aufhört, sobald die Oxydschicht einigermaassen dick ist. Die Vff. beseitigen diese Uebelstände, indem sie die Luft zuerst durch conc. wässerige Ammoniakflüssigkeit streichen lassen. Das auf diese Weise beigemengte Ammoniak reducirt das gebildete Kupferoxyd alsbald wieder und die Operation kann bis zur Erschöpfung der Ammoniakquelle ununterbrochen fortgeführt werden. Man erhält ein Gemenge von reinem Stickstoff und Wasserdampf. (The Chicago Pharmacist **9.** 169; Arch. Pharm. [3] **11.** 453.)

Alb. B. Prescott, Ueber die *Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf metallische Sulphate.* Vf. hat verschiedene Sulphate in der Menge von 1,0 g mit 3,5 ccm Salzsäure von 1,153 spec. Gew. (1,251 g HCl und 2,784 g Wasser, also 4,035 g wässeriger Salzsäure) eingedampft. Diese Salzsäuremenge entspricht dem 2,2- bis 5—4fachen von derjenigen Menge, welche der in dem Sulphate enthaltenen Schwefelsäure äquivalent ist. Der trockene Rückstand wurde dann mit 4 ccm. Wasser versetzt, abermals eingedampft und diese Operation noch 2 Mal wiederholt, um jede Spur freier Salzsäure zu verjagen. Zuletzt wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und im Filtrate das Chlor bestimmt. Folgende Resultate wurden erhalten:

Sulphat	Menge des gebildeten Chlorids	Menge des nicht zersetzt. Sulphates	Rel. Menge d. in Chlorid umgew. Metalls	Sulphat	Menge des gebildeten Chlorids	Menge des nicht zersetzt. Sulphates	Rel. Menge d. in Chlorid umwand. Metalls
Ag_2SO_4	0,920 g	—	100 p. c.	$CdSO_4$	0,017 g	0,981 g	1,9 p.c.
$HgSO_4$	0,915	—	100 „	$ZnSO_4.7H_2O$	0,007	0,990	1,0 „
$Bi_2(SO_4)_3$	0,027	0,836 g	—	$PbSO_4$	0,007	0,992	0,8 „
$Na_2SO_4.10H_2O$	0,070	0,807	19,3 „	$MnSO_4.4H_2O$	0,004	0,992	0,8 „
$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	0,042	0,895	10,5 „	K_2SO_4	0,006	0,993	0,7 „
$(NH_4)_2SO_4$	0,083	0,898	10,2 „	$MgSO_4.7H_2O$	0,005	0,995	0,5 „
$CoSO_4$	0,072	0,914	8,6 „	$Sb_2(SO_4)_3$	—	1,000	—
$CuSO_4.5H_2O$	0,019	0,964	3,6 „	$CaSO_4$	—	1,000	—
$FeSO_4.7H_2O$	0,013	0,977	2,3 „	$SrSO_4$	—	1,000	—
				$BaSO_4$	—	1,000	—

Die beträchtliche Menge des erzeugten Aluminiumchlorids widerspricht der allgemein angenommenen Unbeständigkeit dieses Chlorids und fordert zur Vorsicht auf. (Chem. N. 36. 178.)

4. Organische Chemie.

E. Demole, Ueber die *Tartronsäure*. Die Reaction von Dessaignes, nach welcher sich eine kalte Lösung von Dinitroweinsäure in Tartronsäure umwandelt, bietet einige Unklarheiten. Wenn man nämlich dieselbe bei 40—50° abdampft, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein und man erhält nur Oxalsäure, wogegen bei 30° abgedampft keine Gasentwickelung stattfindet, sondern grosse prismatische Krystalle von Tartronsäure erhalten werden. Vf. hat dieses Verhaltan genauer untersucht und gefunden, dass die Dinitroweinsäure bei niedriger Temperatur vollständig und zwar ohne vorherige Bildung eines intermediären Körpers in Tartronsäure übergeht, wobei sich Kohlensäure und Stickoxyd entwickeln. Letzteres scheint aber nicht das primitive Product, sondern aus N_2O_3 entstanden zu sein, welches neben Kohlensäure bei der Reaction auftritt und sich mit Wasser in NO und NO_3H umsetzt. In der That findet man in der Tartronsäurelösung immer Salpetersäure. Erhitzt man nun diese Mischung auf 50°, so zerstören sich beide gegenseitig, wobei Oxalsäure auftritt. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass, wenn man die Tartronsäure aus Dinitroweinsäure gewinnen will, die Salpetersäure beseitigt werden muss Vf. setzt deshalb Alkohol zu, der durch die Salpetersäure leicht angegriffen wird und sich mit dieser in eine flüchtige Verbindung verwandelt. Man erhitzt in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porcellanschale 60ccm Alkohol (spec. Gew. 0,925) und fügt nach und nach 20 g Dinitroweinsäure hinzu, welche man vorher bei 0° aus Wasser umkrystallisirt hat. Sobald die Gasentwickelung beinahe vollständig aufgehört hat und die Krystallisation zu beginnen anfängt, was nach etwa ¼ Stunde eintritt, lässt man erkalten und trocknet nachher die Krystalle zwischen Fliesspapier. (Ber. Chem. Ges. 10. 1788.)

Ch. A. Bell, Ueber *Derivate des Pyrrols und die Constitution derselben*. Die folgenden Versuche theilt Vf. mit, nachdem durch Schiff (1877. 722) bekannt geworden, dass dieser sich mit demselben Gegenstand beschäftigt. Durch Destillation von reinem schleimsauren Aethylamin, $C_6H_{10}O_8(NH_3C_2H_5)_2 + 8H_2O$, wurde Aethylpyrrol, $C_4H_4(C_2H_5)N$, und Diäthylcarbopyrrolamid, $C_5H_4(C_2H_5)_2N_2O$, und ausserdem noch ein drittes Product, $C_{12}H_{19}N_3O_2$, erhalten, welches Vf. Triäthyldicarbopyrrolamid nennt. Aus letzterem wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Entwickelung von Aethylamin das Kaliumsalz einer Säure erhalten, welche die Formel $C_4H_3N(C_2H_5)(COOH)$ hat und die Vf. Aethylcarbopyrrolsäure nennt. Für die Entstehung der drei erstgenannten Verbindungen stellt Vf. folgende Gleichungen auf:

$$C_6H_8O_4 2COON(C_2H_5)H_2 + 4H_2O = C_4H_4(C_2H_5)N + 2CO_2 + NH_2C_2H_5$$
$$C_6H_8O_4 2COON(C_2H_5)H_2 = C_5H_4(C_2H_5)_2N_2O + CO_2 + 5H_2O$$
$$C_6H_8O_4 2COON(C_2H_5)H_2 + N(C_2H_5)H_2 = C_{12}H_{19}N_3O_2 + 6H_2O.$$

Schleimsaures Methylamin und Amylamin lieferten die entsprechenden Methyl- und Amylderivate. (Ber. Chem. Ges. 10. 1861.)

H. Klinger, Ueber die *Einwirkung von Methyljodid auf Schwefel*. Vf. erhitzte 2 Mol. Methyljodid und 1 Mol. aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Schwefel 20 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 160—190° und konnte aus dem Reactionsproducte mit Wasser *Trimethylsulphinjodür* ausziehen, welches sich beim Verdunsten der Lösung in grossen

gebräunten Prismen ausschied und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Diese Verbindung, welche zuerst von CAHOURS und fast gleichzeitig von DEHN (1866. 117) dargestellt wurde, entsteht auch nach SCHOELLER (1874. 677) bei der Umsetzung zwischen Methyljodid und Benzylsulphid neben Benzyldimethylsulphinjodür. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Prismen, die sich zu grossen fächerförmigen Aggregaten vereinigen; in kaltem Alkohol ist sie sehr wenig, in Aether fast nicht löslich. Die freie Base ist ein schweres, isonitrilartig riechendes Oel, in Wasser löslich, stark alkalisch und giebt mit Salzlösungen der schweren Metalle gefärbte Niederschläge, zieht aus der Luft Kohlensäure an und bildet ein in stabförmig aneinander gesetzten Täfelchen krystallisirendes Carbonat. Das Chlorhydrat ähnelt in seinen Formen dem Jodid, doch ist es, ebenso wie das in Nadeln krystallisirende schwefelsaure Salz ungemein zerfliesslich. Das Benzoat bildet weisse, centrisch gruppirte Nadeln, die sich in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether fast nicht lösen. Ein Quecksilberchloriddoppelsalz scheidet sich aus conc. Lösungen in derben durchsichtigen Prismen ab; die kurzen, dicken Säulen des Goldchloriddoppelsalzes, $(\Theta H_3)_2 S AuCl_4$, lösen sich sehr leicht in Wasser. Das Platinsalz, $[(\Theta H_3)_2 SCl]PtCl_4$, krystallisirt nach CAHOURS und SCHOELLER in Prismen; Vf. hat dasselbe beim Erkalten der wässerigen Lösung in sehr schön ausgebildeten Combinationen von Würfel und Octaëder erhalten. Die Untersuchung der bei dieser Reaction auftretenden Nebenproducte ist noch nicht abgeschlossen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1880.)

Chr. Göttig, Ueber einen *neuen Aether des Glycerins*. Durch Auflösen von krystallisirter Salicylsäure in auf 100° C. erwärmtem Glycerin und Einleiten von trockenem Salzsäuregas hat Vf. den Salicylsäureglycerinäther, $\Theta_6 H_4 < \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta\Theta . \Theta C_3 H_5 (\Theta H)_2 \end{matrix}$, dargestellt. Derselbe ist eine farblose, fast geruchlose, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Flüssigkeit von syrupartiger Consistenz, lässt sich im Vacuum bei constanter Temperatur destilliren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt er in salicylsaures Alkali und Glycerin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1817.)

H. Courtonne, Ueber die *Löslichkeit des Zuckers in Wasser*. Vf. fand, dass bei 12,5° 100 g Wasser 198,547 g und bei 45° 245 g Zucker lösen oder mit anderen Worten: Eine gesättigte Lösung von 12° enthält 66,5 und eine solche von 45° 71,0 p.c. Zucker. (C.r. **85**. 959.)

R. Maly, Ueber ein *neues Derivat des Sulphoharnstoffes*: Die *Sulphhydantoinsäure (Sulphocarbamidessigsäure)*. (Ann. Chem. **189**. 380; C.-Bl. 1877. 723.)

G. Schultz, Ueber *Chinonamine*. So nennt Vf. die Substanzen, welche durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinone entstehen. Ueber ihre Constitution ist wenig bekannt. WICHELHAUS betrachtete das aus Anilin und Chinon entstehende Chinonanilid als $\Theta_6 H_4 (\Theta . NH . \Theta_6 H_5)_2$ und das Dichlorchinonanilid als $\Theta_6 Cl_2 (NH . \Theta_6 H_5)_2 . \Theta_2$. Es scheint interessant zu untersuchen, inwieweit sich die Chinone bei der Einwirkung von Ammoniak von den Ketonen unterscheiden. Um diese und andere Fragen zu entscheiden, hat Vf. in Gemeinschaft mit G. NEUHÖFFER das Studium der Chinonamine unternommen und giebt in der folgenden Notiz einen vorläufigen Bericht über die bis jetzt erhaltenen Resultate. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1791.)

G. Neuhöffer und **G. Schultz**, Ueber die *Einwirkung von Aminen auf gechlorte Chinone*. Bekanntlich wird Phenol durch chlorsaures Kalium und Salzsäure in Chloranil, d. h. in ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon (GRÄBE) verwandelt. Gleichzeitig bilden sich hierbei als Zwischenproduct Trichlorphenol (A. W. HOFMANN) und ein rothes Oel (STENHOUSE) von unbekannter Zusammensetzung, vielleicht ein gechlortes Phenochinon. Das Trichlorphenol liefert mit Salpetersäure nach FAUST ein bei 120° schmelzendes Dichlorchinon. Um reichliche Mengen von Trichlorphenol mit Trichlorchinon zu erhalten, haben die Vff. weniger chlorsaures Kalium angewendet, als man zur Chloranilbereitung verbrauchen müsste, und so das gewünschte Resultat erzielt. Zu diesem Behufe wurden je 200 g Phenol mit 800 g $KClO_3$ in grossen Steinguttöpfen mit 9 l Wasser übergossen u. 5 l rohe Salzsäure hinzugefügt. Das Gemisch, in einem Hofraume sich selbst überlassen, begann sich nach einiger Zeit von selbst zu erwärmen, wurde braun und stiess erstickende Dämpfe aus. Nach einigen Tagen war die Reaction beendigt, und konnte die oben abgeschiedene Kruste gelber, mit einem rothen Oel durchtränkter Krystalle leicht durch Leinwand von der sauren Salzlösung getrennt werden. Der mit Wasser gut ausgewaschene Rückstand wurde nun mit kaltem Alkohol digerirt und so das darin unlösliche Chloranil von dem löslichen Trichlorphenol und rothen Oel getrennt. Die beiden letzteren Körper wurden nach dem Verjagen des Alkohols mit überhitztem Wasserdampf destillirt und auf diese Weise das Trichlorphenol übergetrieben. Für die Scheidung des Chloranils bedienten sich die Vff. der bekannten von GRÄBE empfohlenen Methode. Auch durch Behandeln mit Eisessig konnten sie bequem das leicht lösliche Trichlorhydrochinon (Schmelzp. 133°) von dem schwer löslichen Tetrachlorhydrochinon trennen. — Das *Trichlorchinon*, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, hatte die richtige Zusammensetzung (0,2009 g Substanz gaben 0.415 AgCl; berechn. 50,86 p. c. Cl; gef. 50,57 p. c. Cl) und alle Eigenschaften des von GRÄBE beschriebenen Körpers. Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung wurde bei 151° gefunden. Es lieferte in

Alkohol gelöst mit Anilin, Toluidin (1,2 u. 1,4), Bromanilin (1,4), Nitranilin (1,3), Benzidin, Diphenylin, Nitroamidodiphenyl (1,4—1,4) und Naphtylamin Niederschläge, die sich in meist dunkelbraunen metallisch glänzenden Blättchen abschieden. Charakteristisch ist die Empfindlichkeit dieser Reactionen. Die erhaltenen Verbindungen lösen sich in conc. Schwefelsäure mit schön blauer Farbe. Auch mit Hydroxylamin, Sulphhydantoin, Morphin, Nicotin, Cinchonin und Chinin konnte eine Reaction durch Farbenveränderung der Lösungen wahrgenommen werden. Harnstoff und Guanidin hatten keine Wirkung. Von den erhaltenen Verbindungen haben die Vff. bis jetzt nur die aus Trichlorchinon und Anilin entstehende näher untersuchen können. Dieselbe scheidet sich in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen ab, wenn eine alkoholische Lösung gleicher Theile Trichlorchinon und Anilin zusammengebracht und die Reaction durch Erwärmen unterstützt wird. Aus je 10g der angewandten Substanzen wurden 9g der neuen Verbindung erhalten. Letztere enthielt Chlor mit Stickstoff und gab bei der Analyse Zahlen, welchen die Formel $C_{18}H_{13}N_3Cl\Theta_2$ entspricht. Sie wäre demnach *Dianilidomonochlorchinon*. Als Nebenproduct bildeten sich salzsaures Anilin und Trichlorhydrochinon, welche Körper leicht in den alkoholischen Mutterlaugen nachgewiesen werden konnten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1792.)

W. Städel, Untersuchungen über *Ketone der aromatischen Reihe*. 1. *Chloracetylbenzol*. Dasselbe wird gebildet durch Einleiten von Chlor in den Dampf von siedendem Acetphenon und rasche Abführung der sich entwickelnden Salzsäure. Es bildet farblose, derbe, dicke Krystalle, bleibt im Lichte unverändert, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich; Schmelzp. 58—59°; siedet unzersetzt bei 241—24 .°. Krystallform rhombisch, a:b:c = 0,9957:1:0,2135, mit den Formen $\infty\breve{P}\infty$, $\infty P\,\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$ (nach Messungen von P. Friedländer). — 2. *Isoindol*. Das erste Product, welches neben viel harzigen Zersetzungsproducten beim Erhitzen von Chloracetylbenzol mit wässerigem Ammoniak entsteht und dessen Vf. schon in einer früheren Mittheilung gedenkt, besitzt eine dem Indol aus Indigoblau gleiche procentische Zusammensetzung und hat auch eine analoge Structur. Deshalb nennt er es Isoindol. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisirt in Blättchen oder grossen dicken Tafeln von der Form eines Rhombus, ist schwach gelblich gefärbt, zeigt geringe Fluorescenz und schmilzt bei 194—195°. Wie es scheint, entsteht es mit Hülfe zweier unmittelbar aufeinander folgender Reactionen: An Stelle des Chlors im Chloracetylbenzol tritt NH_2 und aus dem so erhaltenen Amide tritt Wasser aus. Ob sich an diesem Wasseraustritt 1 oder 2 Mol. des Amids betheiligen und ob demnach dem Isoindol die Formel C_8H_7N oder $C_{16}H_{14}N_2$ zukommt, wird sich nur durch die Bestimmung der Dampfdichte entscheiden lassen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1830.)

H. Prätorius, *Nitroproducte des Benzophenons*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1835.)

C. Beck, Ueber das *Dioxydiphenylmethan*. Wie Städel gezeigt hat, lässt sich aus Diphenylmethan nach bekannten Methoden ein neues zweisäuriges Phenol, das Dioxydiphenylmethan, $C_{13}H_{10}(OH)_2$ darstellen. Vf. hat dasselbe näher untersucht und giebt eine Beschreibung desselben sowie seiner Derivate: Natriumsalz, $C_{13}H_{10}(ONa)_2$, Aethyläther, $C_{13}H_{10}(OC_2H_5)_2$, Essigäther, $C_{13}H_{10}(OC_2H_3O)_2$, Tetrabromderivat, $C_{16}H_8Br_4O_2$, Hydrobromid desselb., $C_{13}H_2Br_5O_2$, und Diäthoxylbenzophenon, $CO{=}C_{12}H_8(OC_2H_5)_2$, erhalten durch Einwirkung von Chromsäureanhydrid in Eisessig gelöst auf die essigsaure Lösung des Aethyläthers. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1837.)

W. v. Miller, Ueber die *chemischen Verbindungen im flüssigen Storax*. 2. Abh. (Ann. Chem. **189**. 338; C.-Bl. 1876. 309.)

M. M. P. Muir u. **S. Sugiura**, Ueber das *ätherische Salbeiöl (Salvia officinalis)*. Die Vff. fanden darin ein Terpen, $C_{10}H_{16}$ (Sdp. 157°), von dem sie ein Nitrosoderivat, $C_{10}H_{15}NO$, und ein Bromür, $C_{10}H_{16}Br_2$, darstellten. Letzteres gab bei der Destillation grosse Mengen von Bromwasserstoff ab und lieferte nach mehrmaliger Wiederholung eine gewisse Menge Cymol. Mit Chromsäuremischung lieferte das Terpen (157°) Terephtalsäure. — Eine andere Fraction des Salbeiöles siedete constant bei 167 bis 168°. Diese scheint ihrem Verhalten u. der Dampfdichtebestimmung zufolge ein Gemenge eines anderen Terpens, $C_{10}H_{16}$, mit einem höheren ($C_{15}H_{24}$?) zu sein. Durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure und Behandlung im Dampfstrome wurde daraus Cymol u. durch Oxydation mit Chromsäuremischung Terephtal- und Essigsäure erhalten. Ebenso erhielt man Cymol, indem man das Terpen mit Brom behandelte und die bromirte Flüssigkeit destillirte. Eine dritte Fraction des Salbeiöles (198—203°) bildete eine nahezu farblose, stark nach Salbei riechende Flüssigkeit. Die Analyse ergab Zahlen für die Formel $C_{10}H_{16}O$. Vf. nennt diese Verbindung *Salviol*. Endlich hatte sich aus den Destillationsproducten des Salbeiöles ein fester Körper abgeschieden, welcher zwischen 190—200° siedete. Dieser gab bei der Analyse ebenfalls die Formel $C_{10}H_{16}O$, scheint aber ein Condensationsproduct zu sein u. durch ein Multipel dieser Formel ausgedrückt werden zu müssen. Er schmilzt bei 184—186° und siedet bei 210°, krystallisirt in monoklinen Prismen und ist in alkoholischer Lösung ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht. Er ist leichter als Wasser, darin sehr wenig löslich, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit conc. Salpetersäure 30 Stunden lang erhitzt liefert er eine geringe Menge einer krystallinischen Säure vom Schmelzp. 172—176°, deren Analyse Zahlen ergab,

welche mit der Formel $C_{10}H_{16}O_4$ übereinstimmten. Der Salbeicampher scheint mit dem gewöhnlichen Campher isomer zu sein. (Philos. Magaz. [5] **4**. 336.)

A. Atterberg und **O. Widman**, *Neue Chlornaphtaline*: γ-Dichlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$, Trichlornaphtalindichlorid, $C_{10}H_5Cl_3.Cl_2$, δ-Tetrachlornaphtalin, $C_{10}H_4Cl_4$, Nitro-δ-Tetrachlornaphtalin, $C_{10}H_3Cl_4.NO_2$, β-Pentachlornaphtalin, $C_{10}H_3Cl_5$, Trichlorphtalsäure, $C_{10}HCl_3(CO.OH)_2$, ε-Tetrachlornaphtalin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1841.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Zur Kenntniss des *Flavopurpurins*. Diacetylflavopurpurin, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_5$, und Triacetylflavopurpurin, $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$, beide dargestellt durch Erhitzen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler; Dibenzoylflavopurpurin, $C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_5$, erhalten durch Einwirkung von kochendem Benzoylchlorid auf Flavopurpurin; Tribromflavopurpurin, $C_{14}H_5Br_3O_5$, durch Erhitzen von Flavopurpurin in einer Lösung von Brom und Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1821.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Schulze und **J. Barbieri**, Ueber den *Gehalt der Kartoffelknollen an Eiweissstoffen und an Amiden*. Aus dieser bereits vor Kurzem (1877. 678) citirten Abhandlung, deren Schluss nunmehr vorliegt, ergiebt sich, dass in den Kartoffelknollen der Stickstoff im Wesentlichen in Form von Eiweissstoffen und von Amiden (Asparagin und Amidosäuren unbekannter Art) sich vorfindet. Letztere finden sich in relativ beträchtlicher Menge, und man erhält daher ganz unrichtige Zahlen, wenn man den Gesammtstickstoff durch Multiplication mit 6,25 auf Eiweiss berechnet. Das Gleiche gilt bekanntlich auch für die Runkelrüben; doch scheinen in letzteren die Eiweissubstanzen häufig noch mehr zurückzutreten, und ferner finden sich in ihnen bedeutende Mengen von salpetersauren Salzen, welche in den Kartoffelknollen ganz fehlen. Aus dem relativ hohen Amidgehalte der Kartoffelknollen ist ohne Weiteres zu schliessen, dass auch in der Kartoffelschlempe beträchtliche Mengen von Amidverbindungen vorhanden sind. Ferner wird man wohl kaum irren, wenn man annimmt, dass für andere Rübenarten u. vielleicht auch für andere Knollen (z. B. für die Topinamburs) das Gleiche gilt.

Man hat also eine ganze Reihe von Futtermitteln, für welche ein relativ beträchtlicher Amidgehalt charakteristisch ist. Es dürfte vielleicht von Interesse sein, die in denselben vorkommenden Amide auf ihren Nährwerth zu prüfen. Denn man würde gewiss irren, wenn man annehmen wollte, dass diese Stickstoffverbindungen gar keine Verwendung für die thierische Ernährung finden könnten. Auf einen gewissen Nährwerth derselben deutet schon der Umstand hin, dass solche Stoffe auch bei der Verdauung aus den Eiweisssubstanzen entstehen. Man hat unter den Verdauungsproducten Leucin, Tyrosin u. Asparaginsäure bestimmt nachgewiesen; es ist aber wohl wahrscheinlich, dass neben denselben noch andere Amidosäuren sich bilden, welche nur deshalb bisher der Beobachtung entgingen, weil sie schwieriger zu isoliren und nachzuweisen sind. Dass diese Substanzen nach ihrem Uebergange in das Blut weitere Veränderungen erleiden, unterliegt keinem Zweifel. Denn es ist durch Schultzen und Nencki (Ztschr. f. Biologie **8**. 123), sowie durch W. v. Knierieм (Ztschr. f. Biol. **10**. 263) nachgewiesen worden, dass nach der Verfütterung von Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Asparagin und Asparaginsäure bei den Versuchsthieren die Harnstoff-Ausscheidung sich vermehrt. Wenn nun die genannten Amide in den viel stickstoffreicheren und kohlenstoffärmeren Harnstoff sich verwandeln, so kann solches unter Abspaltung von stickstofffreier Substanz geschehen. Letztere kann im Respirationsprocesse oxydirt oder zur Bildung stickstofffreier Körperbestandtheile verwendet werden.*

Es ist denkbar, dass gewisse Amide in ihrem Nährwerthe den Leimsubstanzen nahe stehen. Bekanntlich vermögen die letzteren das Eiweiss in der Nahrung nicht zu ersetzen, wenn sie aber neben Eiweiss verfüttert werden, so bewirken sie eine Depression des Eiweissumsatzes und ersparen also dem Körper Eiweiss. Eine ähnliche Wirkung könnte manchen Amiden zukommen. Die Entscheidung darüber muss experimentellen Untersuchungen überlassen bleiben. (Landw. Vers.-St. **21**. 86.)

J. M. van Bemmelen, Das *Absorptionsvermögen der Ackererde*. 1. *Uebersicht der früheren Versuche*. a. Absorptionserscheinungen bei Ackererden; b. die Aufhebung des Absorptionsvermögens der Ackererde; c. Wiederherstellung des aufgehobenen Absorptionsvermögens der Ackererde; d. Einfluss der Humussubstanzen in der Ackererde auf die Absorption. — 2. *Eigene Untersuchungen*. a. Analyse der Versuchserde; b. Absorptions-

*Auch ist es denkbar, dass die während der Verdauung entstandenen Eiweissspaltungsproducte nach der Resorption durch einen synthetischen Process im Organismus wieder zu Eiweiss regenerirt werden. Für die Peptone erscheint dies als sicher; für die Amidosäuren ist es fraglich, aber nicht unmöglich (m. vergl. L. Hermann, ein Beitrag zum Verständnisse der Verdauung und Ernährung, Zürich 1868, sowie Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1876. 36).

vermögen der Versuchserde für Chlorkaliumlösung; c. Absorptionsvermögen der Versuchserde, mit Salzsäure ausgezogen, für Chlorkaliumlösung. (Landw. Vers.-St. **21**. 135.)

H. C. Wood, Vorläufige Notiz über eine *neue medicinische Pflanze und deren Alkaloid.* Die Indianer im südlichen Texas benutzen als Rauschmittel eine bohnenartige Frucht, die wahrscheinlich von Sophora speciosa herstammt. Eine halbe Bohne genügt für einen Mann, um heitere Delirien hervorzurufen, denen ein 2—3 tägiger Schlaf folgen soll. W. stellte aus den Bohnen eine ausserordentlich giftige Substanz dar mit den Eigenschaften eines Alkaloides, die schon in minimalster Menge einen Frosch zu tödten vermag. Der Tod erfolgt durch Lähmung der Nervencentren, während die peripherischen Bahnen, sowie die Muskeln nicht afficirt scheinen. Auch das Herz pulsirt noch einige Zeit fort. Bei Katzen u. Hunden bewirken ganz kleine Gaben Erbrechen, grosse Muskelschwäche und tiefen Schlaf, der mehrere Stunden anhält; grössere Gaben tödten durch Stillstand der Respiration unter vorangehenden Krämpfen. Das Herz pulsirt noch kurze Zeit fort. (Phil. med. Times **7**. 253; Med. C.-Bl. **15**. 832.)

H. Schwarz, *Analyse eines Rauches von Virginia-Cigarren* (vgl. Vohl 1875. 199). Mittels des Orsat'schen Apparates, den Vf. dringend zu technischen Gasanalysen empfiehlt, wurden die Gase analysirt, die er gesammelt hatte, indem er eine österr. Virginia-Cigarre mittels eines Aspirators aufrauchen liess. Das Gas hielt 12 bis 12,85 p. c. Kohlensäure und 4,0 bis 4,76 p. c. Kohlenoxyd, durch welchen letzteren Bestandtheil die üblen Wirkungen solcher Cigarren sich wohl erklären lassen. (Pol. J. **226**. 305.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Hautefeuille, *Künstliche Darstellung des Orthits.* Dieses Mineral hat Vf. nach derselben Methode dargestellt wie den Albit (1877. 535). Ein Gemenge von Wolframsäure und einem sehr alkalischen Kalium-Silicoaluminat, welches 1 Aeq. Thonerde auf 6 Aeq. Kieselsäure enthält, wird auf 900—1000° erhitzt. Die Wolframsäure bildet auf Kosten eines Theiles des Alkalis aus dem Silicoaluminate wolframsaures Kali, und dadurch gewinnt jenes Aluminat die Zusammensetzung des Orthits, welcher sich in Krystallen abscheidet, als wäre er in dem wolframsauren Kali löslich. Man kann das Silicoaluminat auch durch ein Gemenge von Kieselsäure und Thonerde ersetzen. Das Kali wird dann durch das wolframsaure Kali geliefert, welches, um bei 900° schmelzbar zu sein, ein saures Salz sein muss. Die Kieselsäure, die Thonerde und das wolframsaure Kali bilden, indem sie bei der genannten Temperatur auf einander einwirken, Tridymit, Orthit und trikline Feldspathe. Wenn die Kieselsäure und die Thonerde in dem Gemenge genau abgewogen sind, so verschwinden der Tridymit und der Feldspath bald; ihre Elemente treten zu Orthit zusammen. Nach 15 - 20tägigem Erhitzen bleiben nur Krystalle von letzterem. Das saure wolframs. Kali ist in siedendem Wasser löslich und kann dadurch nicht entfernt werden. Die Analyse ergab, dass die in dem Kali, der Thonerde und der Kieselsäure enthaltenen Sauerstoffmengen in dem Verhältniss 1 : 3 : 12 stehen, und durch dieses Verhältniss sind die kieselsäurereichsten Feldspathe, Orthit, Mikroklin und Albit charakterisirt. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an. Vf. hat sie gemessen und mit dem natürlichen Orthit übereinstimmend gefunden. (C. r. **85**. 953.)

J. W. Mallet, Ueber den *Sipylit*, ein *neues Niobmineral* von Amherst County, Virginia. Bei einer sorgfältigen Untersuchung einer grösseren Menge (400 Pfd.) des von Cabell beschriebenen Allanits von Virginia (1874. 674) fand Vf. darin ausser Magnesit ein neues Mineral, welches er mit obigem Namen bezeichnet. Dasselbe ist in grösseren Massen braunschwarz, in dünnen Splittern rothbraun. Strich hell zimmtbraun bis blassgrau, harzglänzend; in dünnen Blättchen durchscheinend; Härte fast 6; spec. Gew. 4,89. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Nb_2O_5	48,66	Ce_2O_3	1,37	MgO	0,05
Ta_2O_5		La_2O_3	3,92	CaO	2,61
WO_3	0,16	Di_2O_3	4,06	Li_2O	Spur
SnO_2	0,08	UO	3,47	Na_2O	0,16
ZrO_2	2,09	MnO	Spur	K_2O	0,06
Eb_2O_3	27,94	FeO	2,04	F	Spur
Y_2O_3		BeO	0,62	H_2O	3,19

(Sil. Amer. J. [3] **14**. 397.)

M. M. P. Muir, Ueber einen *essbaren Thon von Neu-Seeland.* Vf. erhielt durch Vermittelung von R. E. Day eine Probe von einem Thone, welcher von den Schafen in gewissen Districten Neu-Seelands gierig gefressen wird. Die Analyse ergab 61,25 Kieselsäure, 17,97 Thonerde, 5,72 Eisenoxyd, 1,91 Kalk, 0,87 Magnesia, 3,69 Chlornatrium, 1,77 organische Substanz und 7,31 Wasser. Der Gehalt an Chlornatrium ist jedenfalls die Ursache, weshalb der Thon von den Thieren gefressen wird. (Chem. N. **36**. 202.)

Ferd. Fischer, Ueber *Brunnenwässer der Stadt Lauterberg.* (Pol. J. **226**. 302.)

7. Analytische Chemie.

Berthelot, Ueber den *Gebrauch des Broms bei der Gasanalyse.* Vf. hat schon vor 20 Jahren hierüber Mittheilungen gemacht. Im Anfange brauchte er kleine verschliessbare Ballons, die mit dem zu untersuchenden Gase angefüllt waren, nachdem letzteres zuvor gemessen und von Kohlensäure befreit war. Dann brachte er Brom und Wasser, welches in einer kleinen Röhre eingeschlossen war, in einen Ballon, verschloss denselben, schüttelte, öffnete über Wasser, brachte zur Absorption des Broms Kali hinein, liess das Gas in eine graduirte Röhre übersteigen und maass. Seit etwa 10 Jahren aber hat er dieses Verfahren in folgender Weise modificirt. Man nimmt eine graduirte Röhre von 15—20 ccm. Inhalt, welche mit einem genau passenden Korkstöpsel leicht und sicher zu verschliessen ist. Letzterer wird durchbohrt und in die Durchbohrung ein Stückchen einer Capillarröhre eingesetzt, so dass diese mit der äusseren Fläche des Korkes genau abschneidet, aber über die andere Fläche um einige mm. in das Innere der graduirten Röhre hineinragt. Das zu untersuchende Gas wird in letztere gebracht und abgemessen, jedoch nur in einer solchen Menge, dass jene dadurch höchstens zu $^2/_3$ gefüllt wird. Man füllt andererseits ein kleines, $^1/_2$ bis $^1/_3$ ccm fassendes Röhrchen mit Brom. Dies geschieht am besten dadurch, dass man in die Wanne, in deren Wasser die graduirte Röhre eintaucht, ein offenes Glasgefäss setzt, welches zum Theil mit Brom gefüllt ist. In dieses Brom taucht man das kleine Röhrchen ein und führt es, ohne es aus dem Wasser zu heben, direct von unten her in die graduirte Röhre ein, worauf man mit dem auf dem Wasser schwimmenden Korke, nachdem man sich überzeugt hat, dass sein Capillarröhrchen vollkommen mit Wasser gefüllt ist, die graduirte Röhre verschliesst. Jetzt braucht man nur noch gelinde zu schütteln, um die Bromdämpfe mit dem Gase in Berührung zu bringen, während welcher Zeit man fortwährend das Capillarröhrchen mit dem Zeigefinger verschlossen hält. Von Zeit zu Zeit taucht man wieder ins Wasser, entfernt den Finger, um dem Wasser den Eintritt zu gestatten und hört damit auf, wenn keine weitere Absorption mehr stattfindet. Das Innere der Röhre ist dann mit Bromdämpfen gefüllt. Nun öffnet man in der Wanne und lässt das noch flüssige Brom in das vorher genannte Gefäss zurückfliessen, führt dann von unten ein Stückchen festes Kali ein, setzt den Kork wieder auf oder verschliesst mit dem Finger und schüttelt, bis die Bromdämpfe völlig verschwunden sind. Jetzt hat man nur noch nöthig, das Gasvolum von Neuem abzulesen. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 297.)

Jul. Löwy, *Werthbestimmung des Wismuths* und des *käuflichen Magisterium Bismuthi.* Zur quantitativen Bestimmung des Wismuths hatten Buisson und Ferray Titriren mittels Jodsäure empfohlen (1874. 232). Vf. hat dieses Verfahren einer experimentellen Prüfung unterzogen, dasselbe aber nicht empfehlenswerth gefunden, denn 1. entsprach der Verbrauch von Jodsäure nicht der Menge, welche auf Grundlage der in der Einleitung erwähnten Formel des Wismuthjodates aus der angewandten Menge Mag. Bismuthi berechnet werden konnte, und 2. entsprach das Gewicht des erhaltenen Jodates nicht der Voraussetzung. Letzteres ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Es sind verbraucht Jodsäurehydrat auf			Wismuthoxyd			zu Wismuthjodat		
Versuch	Genommen	Verbraucht	Differenz	Der Formel nach berechnet	In Arbeit gewesen	Differenz	Berechnetes	Gefundenes	Differenz
I.	0,648	0,613	0,035	0,537	0,399	0,138	1,08	0,922	0,158
II.	0,648	0,493	0,155	0,43	0,399	0,031	0,89	0,74	0,15
III.	0,648	0,56	0,088	0,49	0,399	0,091	1,0	0,7958 0,8472	0,2042 0,1528
IV.	0,648	0,5453	0,1027	0,477	0,399	0,078	0,973	0,948	0,025
V.	0,648	0,5453	0,1027	0,477	0,399	0,078	0,973	0,943	0,03

Es ergab sich 3. dass die Fällung des Wismuthes als Jodat keine vollständig war, dass in einem Falle mehr, im anderen weniger desselben in Lösung blieb und dass 4. das in der Lösung bleibende Jodat die Bestimmung der unverbrauchten Jodsäure erschwerte resp. ungenau machte. Es wäre aber immerhin noch möglich, dass man durch Benutzung einiger Handgriffe und durch Annahme einer anderen Formel des Wismuthjodates die Methode

dahin verbessern könnte, dass sie wenigstens annähernd richtige Resultate liefert. (Arch. Pharm. [3] **11**. 407.)

C. Rammelsberg, Ueber die *Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer.* Nach Karsten's Vorschrift soll man zu diesem Zwecke das Kupfer mit einer Lösung von salpetersaurem Silber behandeln, welche das Oxydul unverändert lasse. Vf. hat sich überzeugt, dass diese Angabe unrichtig ist, indem Kupferoxydul auf Silberlösung kräftig einwirkt. H. Rose hat vor 20 Jahren gefunden, dass bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Kupferoxydul sich neben Silber ein basisches Kupfernitrat niederschlägt. Vf. hat letzteres genau untersucht und Zahlen erhalten, die für die Formel $Cu_{10}N_6O_{25}$ passen. Demnach scheint die Reaction nach der Gleichung

$$7Cu_2O + 14AgNO_3 = 14Ag + 4CuN_2O_6 + Cu_{10}N_6O_{25}$$

zu erfolgen; doch können sich unter Umständen auch andere basische Nitrate bilden und sonach wird diese Methode den Gehalt an Oxydul im Kupfer zu bestimmen, keinenfalls genau sein. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1780.)

Jul. Lehmann, Ueber eine neue Methode der *Caseïn- und Fettbestimmung in der Milch.* Diese beruht auf dem Verhalten der Milch gegen gebrannte poröse Thonplatten, welche das Serum vollständig einsaugen und Caseïn u. Fett zurücklassen. Jenes wird mit den nämlichen Eigenschaften erhalten wie das durch Lab gefällte. Die Thonplatte wird mit Wasser übergossen, in ein hinreichend weites Glasgefäss gesetzt, dessen Boden mit einer dünnen Schicht conc. Schwefelsäure bedeckt ist, und die Milch, welche zuvor mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, auf den mittleren Theil der Platte gebracht. Schon nach einigen Stunden kann man den aus Caseïn und Fett bestehenden Rückstand mittels eines eigens construirten Hornspatels abnehmen und sein Gewicht nach dem Trocknen bei 105° bestimmen. So erhält man die gesammte Menge Caseïn und Fett. Das trockene Product wird gepulvert, mit Aether verrieben und auf einem gewogenen getrockneten Filter extrahirt. Das Fett wird in dem Filtrat nach Verdampfung des Aethers direct gewogen. Das Caseïn ergiebt sich ebenfalls durch directe Wägung des Extractionsrückstandes und Abzug der Asche. (Ann. Chem. **189**. 358.)

8. Technische Chemie.

L. Cailletet, Ueber die *Zusammensetzung und die industrielle Verwerthung der Gase aus den metallurgischen Feuerstätten.* Indem Vf. mittels der kalten und warmen Röhre von Sainte-Claire Deville die Gase aus dem heissesten Theile der Oefen untersuchte, in denen das Eisen verarbeitet wird, fand er eine ganz andere Zusammensetzung derselben, als aus den Analysen von Ebelmen hervorgeht. Letzterer, welchem die Erscheinungen der Dissociation noch unbekannt waren, sammelte die Gase, indem er sie langsam durch eine lange Röhre aspirirte, wodurch nothwendig die Verbindung der dissociirten Elemente bewirkt wurde. Nach Ebelmen's Analysen scheint es, als wenn die Verbindung der Gase bereits vollständig erfolgt sei, während die rasche Abkühlung zeigt, dass unvollkommen verbrannte Gase neben freiem Sauerstoffe bestehen können. Die unmittelbar über dem Roste eines Schweissofens, also von einer Stelle, deren Temperatur so hoch ist, dass das Auge den Glanz nicht ertragen kann, geschöpften Gase enthielten 13,15 Sauerstoff, 3,31 Kohlenoxyd, 1,04 Kohlensäure und 82,50 Stickstoff. Ausserdem hatte sich eine grosse Menge fein vertheilter Kohlenstoff in der warmen und kalten Röhre abgesetzt. In den Eisenwerken werden die aus den Schweissöfen entweichenden Feuergase gewöhnlich direct unter die Dampfkessel geleitet, um dort zur Erzeugung von Dampf zu dienen. Die Gase kühlen sich auf diesem Wege ab und verändern sich in ihrer Zusammensetzung. Vf. fand, dass nach einem Wege von 15 Mtr. die Temperatur nur noch 500° und die Zusammensetzung folgende war: 7,65 Sauerstoff, 3,21 Kohlenoxyd, 7,42 Kohlensäure und 81,72 Stickstoff. Hieraus ergiebt sich, dass der Sauerstoff auf etwa die Hälfte vermindert war, dass er aber nicht auf das Kohlenoxyd, sondern auf die fein vertheilte Kohle, welche in reichlichen Mengen in den Feuergasen vorhanden ist, gewirkt hatte. Die Abkühlung der Gase hebt die weitere Veränderung derselben vollständig auf, und wenn sie aus der Esse entweichen, so enthalten sie immer noch grössere Mengen brennbarer Substanzen. Versuche, welche Vf. ausgeführt hat, um diese Gase noch weiter zu benutzen, haben gezeigt, dass es leicht ist sie wieder anzuzünden, wenn man sie, indem man ihre Bewegung sehr verlangsamt, in einen Feuerherd eintreten lässt. Er liess zu diesem Zwecke einen Ofen von grossen Dimensionen aufführen, welcher die Gase, wie sie aus dem Feuerraume des Dampfkessels entwichen, in sich aufnahmen. Der Querschnitt dieses Ofens betrug etwa 3 qm, und deshalb verloren die Gase einen grossen Theil ihrer Geschwindigkeit, während sie sich zugleich entzündeten, indem sie über einen kleinen Rost, auf welchem ein Feuer brannte, hinstrichen. Die hierdurch entwickelte Wärme wurde in dem genannten Falle zum Erhitzen gewalzter Eisenbleche benutzt. Das Eisen wird bekanntlich durch das Walzen hart und brüchig und bedeckt sich mit einer Oxydschicht. Indem solche Bleche in dem genannten Ofen in wohl verschlossenen gusseisernen Kästen 12 Stunden lang erhitzt wurden, waren sie vollkommen hämmerbar

geworden und das Oxyd war verschwunden, so dass die Oberfläche glatt und glänzend erschien. Diese Reduction erklärt sich leicht, wenn man sich der Versuche von Deville u. Troost erinnert, nach denen rothglühende Metalle für Wasserstoff durchdringlich sind; Vf. selbst hat vor längerer Zeit gezeigt, dass, wenn man in den Feuerraum eines Ofens eine geschlossene und zusammengewalzte eiserne Röhre legt, diese sich innerlich mit brennbaren Gasen anfüllt und ihre frühere Form wieder annimmt. Die Gase, welche die rothglühenden Wände der genannten gusseisernen Kästen durchdrungen haben, sind reducirender Art und bewirken in kurzer Zeit die vollständige Desoxydation der metallischen Oberflächen. (C. r. **85**, 955.)

C. A. Martius, Die *Unschädlichmachung der Arsenrückstände der Anilin-Farbenfabriken*. Vf. schreibt der von Cl. Winkler (1876. 681) gegebenen Methode keine wesentlich praktische Bedeutung zu, da durch sie keineswegs die Gefahren beseitigt werden, welche bei der Aufarbeitung so grosser Mengen arsenhaltiger Massen, wie sie hierbei in Frage kommen, entstehen. Er hebt 8 Punkte hervor, welche gegen die praktische Ausführbarkeit des Verfahrens sprechen und bemerkt schliesslich, dass eine Aufarbeitung der Arsenrückstände nicht nur versuchsweise, sondern im grossen und regelmässigen Betriebe zu Haan bei Elberfeld längere Zeit in Ausführung war, und dass diese Methode allen Anforderungen entsprach, die überhaupt bei Aufarbeitung von so grossen Massen arsenikhaltiger Verbindungen möglich sind. Wenn sich diese Methode trotzdem in der Praxis für die Nachbarschaft gefährlich erwies, so lag dies eben daran, dass auch bei noch so grosser Sorgfalt Umstände eintreten können, bei denen selbst die bestgeleiteten Operationen gestört werden. Die Frage der Verwerthung dieser Arsenrückstände ist hiernach keineswegs als völlig gelöst zu erachten. Es sollte daher immer mehr darauf hingewirkt werden, die Anwendung von Arsen in der Anilinfarbenfabrication überhaupt zu verlassen. Dass dies praktisch sehr wohl ausführbar ist, zeigt die musterhaft eingerichtete Theerfarbenfabrik von Meister, Lucius und Brüning in Höchst, welche bereits seit 1872 ohne Arsen arbeitet und im Jahre 1876 dennoch 140 t Anilinfarbstoffe versendete. (Pol, J. **226**, 317.)

C. Wurster, Beiträge zur Kenntniss der *Leimung des Papieres*. Die Technik der Harzleimung. (Pol. J. **226**, 310.)

Ueber die künstliche Darstellung von Korund, Rubin und verschiedenen krystallisirten Silicaten,

von

E. Fremy und Feil.

Die synthetische Mineralogie, d. h. die künstliche Darstellung von Mineralien gewährt von wissenschaftlichem Standpunkte ein hohes Interesse, denn sie giebt Aufschlüsse über die Bildungsweise der Mineralien und gestattet, gewisse auf deren Zusammensetzung bezügliche Fragen, welche die chemische Analyse häufig ungelöst lässt, zu entscheiden. In der That enthält fast jedes Mineral, selbst das anscheinend reinste, geringe Beimengungen fremder Körper, welche dem Mittel entstammen, aus dem jenes sich gebildet hat. In diesem Falle ist die Analyse ausser Stande, die wahre Zusammensetzung des Minerales festzustellen, während eine synthetische Reproduction sofort in den Stand setzt, die constituirenden Elemente von den zufälligen Beimengungen zu unterscheiden.

Eine grosse Zahl von Mineralien sind bereits auf trocknem und nassem Wege, sowie durch die sinnreichen Methoden Becquerel's dargestellt worden, und die Zahl derselben nimmt, wie die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete zeigen, noch fortwährend zu. Der Korund ist vielleicht dasjenige Mineral, welches den Scharfsinn der Chemiker am meisten in Anspruch genommen hat.

Die schönen Arbeiten von Ebelmen, Senarmont, H. Sainte-Claire Deville und Caron, von Gaudin und Debray sind allgemein bekannt. Gleichwohl halten es die Vff. nicht für überflüssig, dasjenige Verfahren mitzutheilen, welches sie angewendet haben, um krystallisirte Thonerde in verschiedener Färbung, d. h. Rubin u. Saphir, in so grossen Stücken herzustellen, dass dieselben in der Uhrmacherei

benutzt und auch zu Schmucksteinen geschliffen werden konnten. Wahrscheinlich wird sich das Verfahren auch für die künstliche Erzeugung anderer Mineralien ausdehnen lassen, und gerade deshalb erscheinen diese Versuche auch nicht ohne wissenschaftliches Interesse.

Um sich den natürlichen Bedingungen, welche wahrscheinlich die Bildung des Korunds, Rubins und Saphirs veranlasst haben, möglichst zu nähern, benutzten die Vff. sehr energisch wirkende calorische Apparate, welche gestatteten, hohe Temperatur zu erzeugen, dieselbe beliebig lange zu unterhalten u. mit sehr grossen Massen zu arbeiten. In der That haben sie 20—30 kg Material ohne Unterbrechung 20 Tage lang erhitzt. Sie wurden hierbei durch den Chemiker Henrivaux unterstützt.

Die Methode, welche gestattete, die relativ grösste Menge krystallisirte Thonerde herzustellen, war folgende.

Zuerst wurde ein schmelzbares Aluminat hergestellt und dieses darauf mit einer kieselsäurehaltigen Substanz zur Rothgluth erhitzt. Unter diesen Bedingungen scheidet sich die Thonerde langsam innerhalb der Schmelze ab und krystallisirt. Diese Krystallsation kann verschiedene Ursachen haben. Entweder wird sie durch die Verflüchtigung der Base, welche mit der Thonerde verbunden war, oder durch die Reduction dieser Base mittels der Ofengase, oder durch die Bildung eines schmelzbaren Silicates unter Abscheidung der Thonerde, oder endlich durch ein Schmelzungsphänomen, welches ein sehr schmelzbares Silicat und wenig schmelzbare Thonerde hervorbringt, veranlasst. Alle diese Fälle waren bei den Versuchen der Vff. realisirt worden, doch scheint die Deplacirung der Thonerde durch die Kieselsäure am sichersten zur Krystallisation der ersteren zu führen.

Verschiedene schmelzbare Aluminate eignen sich zu diesen Zersetzungen, doch giebt das Bleialuminat das beste Resultat. Bringt man in einen Tiegel aus feuerfestem Materiale ein Gemenge aus gleichen Gewichten Thonerde und Mennige und erhitzt hinreichend lange auf Rothgluth, so findet man nach dem Erkalten in dem Tiegel zwei Schichten: die eine, glasartige, besteht hauptsächlich aus Bleisilicat, die andere ist krystallinisch und enthält nicht selten schöne Thonerdekrystalle. Hierbei wirkt die Tiegelwand durch ihren Gehalt an Kieselsäure mit; sie wird bedeutend dünner und nicht selten durch den Angriff des Bleioxydes durchbohrt. Um hieraus resultirende Verluste zu vermeiden, wendeten die Vff. gewöhnlich doppelte Tiegel an. Die entstandenen Krystalle waren weisser Korund.

Um rothe Rubinkrystalle zu erhalten, setzten sie dem Gemenge von Thonerde und Mennige 2—3 p. c. Kaliumdichromat hinzu.

Blauer Saphir wurde erhalten durch Zusatz einer kleinen Menge Kobaltoxyd u. einer Spur von Kaliumdichromat. Die so erhaltenen Rubinkrystalle sind gewöhnlich mit Bleisilicat bedeckt, welches man entweder durch schmelzendes Bleioxyd oder durch Fluorwasserstoff, oder durch schmelzendes Kali, oder endlich durch lange fortgesetztes Glühen im Wasserstoffstrome und darauf folgende Einwirkung von Alkalien und Säuren entfernt. Die Krystalle waren in einzelnen Fällen ganz rein u. zeigten alle Charaktere des natürlichen Korunds und Rubins. Sie besitzen ferner die gleiche Zusammensetzung, den Glanz, die Härte, die Dichte und Krystallform des natürlichen Minerales. Die Rubine ritzten Quarz und Topas. Ihr spec. Gewicht war 4,0 bis 4,1. Sie verloren, wie die natürlichen Rubine, ihre Farbe, wenn man sie stark erhitzte, und nahmen dieselbe beim Abkühlen wieder an; beim Schleifen erwiesen sie sich ebenso hart als natürliche Rubine, mitunter sogar härter, indem sie selbst die besten Schleifplatten von gehärtetem Stahle rasch abnutzten. Jannettaz hat die Rubine krystallographisch untersucht und dieselben unter dem Mikroskope als hexagonale Prismen erkannt. Die Vff. haben der Pariser Akademie, in deren Sitzung diese Mittheilungen gemacht wurden, geschliffene Rubinkrystalle vorgelegt, welche indess noch nicht ganz den Glanz besassen, wie man von den käuflichen

Steinen verlangt, doch hegen sie die Ueberzeugung, dass in dem noch vorhandenen Vorrathe von krystallisirter Masse, welche mehrere Kilogramm wiegt, wohl Krystalle zu finden sein werden, welche sich beim Schleifen günstiger verhalten.

Zur Darstellung krystallisirter Silicate wandten die Vff. Fluoride an. Bei ihren Versuchen waren sie in der Lage, die Richtigkeit der Beobachtungen von DAUBRÉE, welcher zuerst auf die wichtige Rolle des Fluors bei der Bildung der Mineralien hingewiesen hat, vollkommen zu bestätigen. Sie fanden als am besten geeignetes Material das Fluoraluminium.

Als sie ein Gemenge aus gleichen Gewichten Kieselsäure und Fluoraluminium einige Stunden lang auf Rothgluth erhitzten, konnten sie constatiren, dass beide Körper auf einander reagirten. Es entwickelte sich Fluorsilicium und man erhielt einen krystallisirten Körper, welcher *Dysthen*, also Aluminiumsilicat, zu sein schien. Nach den Bestimmungen von JANNETTAZ sind die Krystalle nadelförmig und doppelbrechend. Ihre Zusammensetzung ist 47,65 Kieselsäure und 51,85 Thonerde (0,50 Verlust).

Durch Einwirkung von Fluoraluminium auf Borsäure wurde ein krystallisirtes Aluminiumborat erhalten, welches dem Dysthen entspricht.

Die Vff. sind gegenwärtig mit einer Reihe von Versuchen beschäftigt, um Fluoraluminium auf andere Mineralsäuren einwirken zu lassen. Die folgenden Thatsachen erklären sich leicht durch die Flüchtigkeit des Fluoraluminiums.

Wenn man bei sehr hoher Temperatur und hinreichend lange ein Gemenge aus gleichen Gewichten Thonerde und Fluorbarium erhitzt und 2 oder 3 p. c. Kaliumdichromat zusetzt, so erhält man eine krystallinische Masse, deren Studium von höchstem Interesse ist. War bei der Calcination der Tiegel von einem anderen bedeckt worden, welcher gewissermaassen als Condensator diente, so fand man in dem Tiegel zwei Sorten von Krystallen: Die einen, welche verflüchtigt gewesen zu sein schienen, waren lange farblose Prismen von mehreren Centimeter Länge, die anderen dagegen Rubine, ausgezeichnet durch die Regelmässigkeit ihrer Form und ihre schön rosenrothe Färbung. Die langen prismatischen farblosen Krystalle sind ein Doppelsilicat von Barium und Aluminium und haben die Zusammensetzung 34,32 Kieselsäure, 35,04 Baryt u. 30,37 Thonerde. Bei einem anderen Versuche hatte sich dasselbe Doppelsilicat in Form ziemlich kurzer klinorhombischer, harter, durchscheinender Prismen ausgeschieden, welche dieselbe Zusammensetzung hatten, als die langen prismatischen Nadeln.

Hieraus folgt, dass bei dieser eigenthümlichen Reaction zu gleicher Zeit Korund und ein krystallisirtes Doppelsilicat entstehen, was auf folgende Weise geschieht. Beim Glühen des Gemenges von Thonerde und Fluorbarium bildete sich offenbar Fluoraluminium und Baryt. Jenes musste, nachdem es einmal gebildet war, auf zweierlei Weise wirken: Indem es durch die Feuergase zersetzt wurde, entstand Fluorwasserstoffsäure und Korund, welcher unter dem Einflusse der Dämpfe krystallisirte; andererseits wirkte das Fluoraluminium auf die Kieselsäure des Tiegels und gab Aluminiumsilicat, welches durch seine Vereinigung mit dem Baryt die schönen Krystalle des genannten Doppelsilicates erzeugte.

Wie bereits erwähnt, scheinen die Krystalle des Doppelsilicates sich durch Verflüchtigung gebildet zu haben; gleichwohl erwiesen sie sich, selbst der allerstärksten Glühhitze ausgesetzt, als absolut feuerbeständig. Hieraus folgt, dass die Fluoride nicht allein eine bedeutende mineralbildende Kraft besitzen, sondern auch, wenn man sich so ausdrücken darf, den beständigsten Körpern Flügel verleihen. Man erinnert sich dabei an jene eigenthümliche Bildung von Orthoklas, welche in dem obersten Theile eines Kupferschmelzofens von MANSFELD beobachtet wurde. Die Anwendung von Fluorcalcium in diesem Ofen berechtigt zu der Ansicht, dass hier das Fluor die Verflüchtigung des Minerales veranlasst habe. Es ist anzunehmen,

dass diese Einwirkung des Fluorbariums auf die Thonerde bei Gegenwart von Kieselsäure, wobei ein krystallisirtes Doppelsilicat entsteht, ein besonderer Fall einer allgemeinen Reaction ist, welche sich auf die Zersetzung der Fluoride durch verschiedene Basen bezieht. Die Vff. haben dies in der That durch andere Versuche constatirt und werden in einer nächsten Mittheilung noch andere krystallisirte Doppelsilicate beschreiben, welche sich unter denselben Bedingungen wie jenes gebildet haben.

Die Vff. finden sich durch die Resultate dieser Versuche, welche zur Darstellung relativ grosser Stücke werthvoller Mineralien geführt haben, zu der Hoffnung berechtigt, dass es gelingen werde, dieselben auch technisch nutzbar zu machen. (C. r. **85**. 1029.)

Kleine Mittheilungen.

Bildung von jodiger Säure durch Einw. von Ozon auf Jod; von J. Ogier. Wie Schoenbein gezeigt hat, wird das Jod durch Ozon oxydirt, doch sagte dieser nichts Näheres über die Natur der hierbei entstehenden Producte. Lässt man ozonisirten Sauerstoff auf Joddämpfe einwirken oder leitet man durch ein Gemenge von Sauerstoff und Jod elektrische Entladungen, so erhält man in beiden Fällen immer als letztes Product eine weisse oder gelbliche, an der Luft unveränderliche Substanz, welche in Wasser anscheinend ohne Zersetzung löslich ist, in der Jod und Sauerstoff in dem Verhältnisse wie in der Jodsäure enthalten sind. In einigen Fällen wurde ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten, dessen Eigenschaften an die Ueberjodsäure von Millon erinnerten. Um auch Producte einer unvollkommenen Oxydation zu erhalten, leitete Vf. einen raschen Ozonstrom durch eine Röhre in einen Kolben, welcher Jod enthielt und auf 40 – 50° erhitzt wurde. Indem das Ozon in Berührung mit dem Joddampf sofort zerstört wird, nimmt der Sauerstoff die gebildeten festen Partikelchen auf und führt sie durch eine seitliche Tubulatur. Der Gasstrom wurde nun durch mehrere mit Spiralen von Platindraht ausgefüllte Röhren geleitet, durch welche die festen Theilchen aufgefangen wurden. Dies hat zwar wegen der ausserordentlich feinen Vertheilung der letzteren seine Schwierigkeit; indem man aber den Sauerstoffstrom in geeigneter Weise regelte und dafür Sorge trug, dass das Jod, das Ozon und alle Theile des Apparates vollkommen trocken waren, gelang es 40—50 mg Substanz zu sammeln, welche man sofort in Röhren einschloss. Dieses Product ist hellgelb, pulverförmig und ausserordentlich leicht. Mit Wasser behandelt giebt es einen reichlichen Niederschlag von Jod. An feuchter Luft scheint es in wenig Secunden zu verschwinden, allein es ist nicht flüchtig, sondern zerfliesst nur sehr schnell und nimmt in Folge dessen ein bedeutend geringeres Volum ein als ursprünglich. Genaue Wägungen haben ergeben, dass hierbei eine Gewichtsvermehrung bis zu 23 p. c. stattfindet; es bildet sich eine syrupartige Flüssigkeit, welche durch überschüssiges Wasser in freies Jod und Jodsäure zersetzt wird: $5JO_3 = 3JO_5 + J_2$. Bei 125—130° zersetzt sich die Verbindung rasch unter Entwickelung von Jod und Sauerstoff, aber sie hinterlässt immer einen schwachen Rückstand einer weissen Substanz (Jodsäure), welche ihrerseits bei noch höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerfällt. Vf. schliesst hieraus, dass die genannte Substanz ein Gemege eines niedrigeren Oxydes des Jods mit geringen Mengen Jodsäure (10—12 p. c.) ist. Indem er in den Producten der Zersetzung bei 150° das Jod und den Sauerstoff bestimmte, ergab sich in drei Versuchen dieses Verhältniss O : J = 1 : 5.27 resp. 5,52 und 5,25, ber. für JO_3 1 : 5,29. (C. r. **85**. 957.)

Ueber die specifische Wärme des Wassers; von A. Wüllner. Vf. berechnet aus zahlreichen Versuchen von v. Münchhausen die spec. W. k des Wassers bei t^0 zu: $k = 1 + 0{,}000302\,t$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0000099. Die hieraus berechneten Werthe von k wachsen rascher als nach den Versuchen von Regnault, aber langsamer als nach denen von Jamin und Amaury. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 1. 592.)

Broncefarben, von J. J. Hess. Die Farbennuancen der Broncepulver, d. h. die gepulverten Metalllegirungen, welche zum Bronciren von Eisenguss, Holz, Gyps etc. Verwendung finden, lassen sich nach dem Vf. am besten vorher bestimmen, wenn man eine gegebene Menge Metallpulver mit einer ebenfalls bestimmten Menge Schwefelwasserstoffgases recht oft schüttelt, was in einer wohl verkorkten starken Flasche geschehen muss, damit nichts vom flüchtigen Schwefelwasserstoffe verloren geht. Nach 24stündiger, auch längerer solcher Behandlung giesst man im Freien das benetzte geschwefelte Pulver auf ein dichtes Tuch und bedeckt es. Das überschüssige Wasser tropft dabei ab und man kann durch möglichstes Ausbreiten und schwaches Abpressen die Trocknung in gewöhnlicher Temperatur so viel als möglich beschleunigen. Sodann erwärmt man das Pulver in einer recht trocknen reinen Eisen- oder Kupferblechpfanne, welche in einer grösseren, mit heissem

Oele gefüllten hängt, bis die gewünschte Farbe erscheint. Dieser letzte Punkt ist sehr heikel und nur durch die Praxis lässt sich die nöthige Sicherheit und Vollkommenheit erlangen, denn die Farbe ist je nach der Zusammensetzung der Legirung, sowie nach der Stärke der Schwefelung verschieden. Für die nachstehenden Farben ist die Zusammensetzung der Legirungen folgende:

Reichsgelb	82,33 p. c. Kupfer	16,69 p. c. Zink	0,16 p. c. Eisen
Lichtgrün	84.32 „	15,02 „	0,63 „
Citron	84,50 „	15,30 „	0,07 „
Rothkupfer	99,90 „	— „	— „
Orange	98,93 „	0,73 „	— „
Bleichgelb	90,00 „	9,60 „	— „
Carmoisin	98,22 „	0,50 „	0,30 „
Englische Composition	96,46 p. c. Zinn	2,39 „	0,56 „

(D. Ind.-Ztg. 1877. 415.)

Das Conserviren des Weines durch Salicylsäure; von NESSLER. Vf. macht ein Verfahren bekannt, den Wein mittels Salicylsäure vor den Einwirkungen der Luft zu schützen, ohne dass es nothwendig ist, die Säure demselben direct zuzusetzen. Er empfiehlt zur Abhaltung der in der Atmosphäre enthaltenen Keime vom Weine in folgender Weise Salicylsäure in Verbindung mit Paraffin anzuwenden. In geschmolzenem Paraffin werden 2 p. c. Salicylsäure aufgelöst; dann werden Stückchen Holz von 15 mm Länge und etwa 2 mm Dicke oder kleine Stückchen Kork damit getränkt. Wirft man nach dem Erkalten diese getränkten Stückchen auf den Wein, so breiten sie sich auf demselben aus und verhindern die Bildung von Kahm und Essigpflänzchen. Verschiedene Weine, die 4 Wochen lang in offenen Flaschen standen, blieben mit solchen Hölzchen bedeckt vollständig unverändert, während dieselben Weine unter sonst gleichen Verhältnissen ohne solche Hölzchen nach 8 Tagen ganz trübe und schlecht waren. Ist schon Kahm auf dem Weine, so bringt man die Hölzchen in das Fass und giesst sorgfältig etwas Weingeist darauf. Die Pflänzchen werden durch letzteren getödtet, setzen sich zu Boden, und der Wein wird durch jene Hölzchen vor der Neubildung des Kahms geschützt. Für ein Fass von einigen Hectolitern werden die Kosten 15 bis 20 Pf. nicht übersteigen. (Pharm. Centralh. 18. 343.)

Zur Prüfung des Mandelöles, von J. D. BIEBER. Vf. hat sich verschiedene Sorten Mandelölproben verschafft und dieselben untersucht, wobei er zu dem Resultate gelangte, dass bei Weitem der grösste Theil des im Handel vorkommenden Mandelöles entweder gar kein oder doch kein reines Mandelöl ist. In den besten Fällen ist das sogen. Mandelöl Pfirsischkernöl. Ueber die Zulässigkeit des Oeles aus den Kernen der Pfirsiche und Aprikosen liesse sich streiten, da dieselben den kleineren Berberice-Mandeln sehr nahe stehen und im Handel seit langer Zeit als eine kleinere Sorte Mandeln gelten, daher ihr Preis denen der Berberice-Mandeln in der Regel auch gleicht. Nachdem es dem Vf. gelungen, ein ganz bestimmtes Reagens zur Unterscheidung des Mandelöles vom Pfirsichkernöle ausfindig zu machen, glaubt er dasselbe veröffentlichen zu müssen und wird es dann der Commission für die Redaction der nächsten Ausgabe der Pharmakopoe überlassen bleiben, ob dieselbe Pfirsichkernöl für zulässig erklärt. Er giebt im Nachfolgenden die Resultate einer Reihe Versuche, die mit absoluter Sicherheit die Abwesenheit oder das Vorhandensein von Pfirsichkern- oder Sesamöl im Mandelöle erkennen lassen. Die Versuche wurden mit den Oelen aus bitteren sowohl wie süssen sicilianischen, Provence- und Berberice-Mandeln gemacht. Um zu sehen, ob das Alter auf die Reaction von Einfluss, hat Vf. Früchte verschiedener bis 10 Jahr alter Ernten pressen lassen, ausserdem wurden bei allen Proben die Oele erster und zweiter Pressung, sowie kalt und warm gepresste Oele getrennt geprüft. Hierbei wurde gefunden, dass sowohl das Alter als die Art der Gewinnung ganz ohne Einfluss auf die Reaction ist.

Zur Ausführung der Prüfung mischt man gleiche Gewichtsmengen reiner conc. Schwefelsäure, rother rauchender Salpetersäure und Wasser zusammen und lässt das Gemisch vollständig erkalten. Im Verhältniss von 5 Thln. Oel und 1 Thl. der Säure gemischt, giebt:

Reines Mandelöl: ein schwach gelblichweisses Liniment,
Pfirsichkernöl: wird sofort pfirsichblüthroth, später dunkler orange gefärbt,
Sesamöl: wird Anfangs blassgelbroth, später schmutzig orangeroth gefärbt,
Mohnöl und Nussöl aus Wallnüssen: giebt ein etwas weisseres Liniment als Mandelöl.

Mit reiner Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. gemischt, giebt:
Mandelöl: blassgelbliches Liniment,
Pfirsichkernöl: sofort rothes Liniment,
Sesamöl: schmutziggrünlichgelb, später röthliches Gemisch,
Mohnöl und Nussöl geben ganz weisses Liniment.

Mit dem Salpeter-Schwefelsäure-Gemische ist man im Stande, schon einen Zusatz von 5 p. c. Pfirsichkern- oder Sesamöl unzweifelhaft zu entdecken. Macht man sich Gemische von Mandelöl u. Pfirsichkernöl in Abstufungen von 10 zu 10 p. c. u. benutzt solche nach Zusatz des Säuregemisches als Farbenscala, so ist man im Stande, ziemlich annähernd den Procentgehalt eines nicht reinen

Mandelöles festzustellen. Zur Unterscheidung, ob der Zusatz Pfirsichkern- oder Sesamöl ist, wendet man die Prüfung mit Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. an.

Ausser den genannten Surrogaten giebt es in Frankreich und Italien noch mehrere Oelsamen, welche ein dem Mandelöle nahestehendes Oel liefern, zu denen in erster Linie die Zirbelnüsse oder Pinienkerne gehören. Es lagen nicht genügend sichere Proben dieser Oele vor, um darauf hin Untersuchungsresultate veröffentlichen zu können. Vf. wird aber Proben dieser Oele selbst pressen und die sich ergebenden Resultate mittheilen. (Pharm. Centralh. 18. 315.)

Beiträge zur Kenntniss der Leimung des Papieres, von C. Wurster. Bei der sog. vegetabilischen Leimung wird bekanntlich dem Glanzstoffe des Papieres eine lösliche Harz- oder Fettseife zugefügt und dieselbe durch Alaunzusatz gefällt. Bisher nahm man allgemein an, dass die Leimung durch die harzsaure Thonerde bedingt sei, welche sich dabei innerhalb der Papiermasse ausscheide. Vf. hat indess gefunden, dass sie einzig und allein durch freies Harz bewirkt wird und die Thonerde hierbei nur eine secundäre Rolle spielt. Bringt man zu einer Lösung von harzsaurem Natron ein Thonerdesalz, so entsteht ein dicker, gelatinöser, weisser Niederschlag, welcher allgemein als harzsaure Thonerde angesprochen wurde. Ueber die Eigenschaften dieser harzsauren Thonerde ist jedoch nichts bekannt; es schien daher von Wichtigkeit, diesen Körper näher kennen zu lernen. Bringt man die Harzlösung mit dem Alaun zusammen in dem Verhältnisse, wie dies beim Leimen stattfindet, also bei grossem Ueberschusse von Alaun, so entsteht ein Niederschlag, dessen Eigenschaften bei der einfachsten Prüfung es von vornherein sehr wahrscheinlich machen, dass keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von freiem Harz und einer unlöslichen anorganischen Thonerdeverbindung vorliegt. Kocht man den erhaltenen Niederschlag, so ballt er sich zusammen; erhöht man die Temperatur der Lösung durch Zusatz eines neutralen Salzes, so schmilzt derselbe. Setzt man zu dem Niederschlage conc. Alkohol und erwärmt, so löst sich alles bis auf wenige weisse Flocken von der Thonerdeverbindung auf. Durch Zusatz von Wasser zu der erhaltenen alkoholischen Lösung wird freies Harz ausgefällt. Noch deutlicher wird die Anwesenheit von freiem Harz nachgewiesen beim Schütteln des Niederschlages mit Aether, Chloroform etc.; der Niederschlag wird beinahe vollständig aufgelöst. Hebt man die ätherische, gelb gefärbte Lösung ab und lässt dieselbe eindampfen, so hinterbleibt das Harz mit allen seinen Eigenschaften. Anders verhält es sich, wenn bei der Fällung ein Ueberschuss von Alaun vermieden wird. Der Niederschlag besteht dann zum grössten Theile aus harzsaurer Thonerde. Man kann dieselbe rein gewinnen durch Abfiltriren, Auswaschen und Auskochen mit Alkohol (zur Entfernung des mit ausgefällten Harzes), in welchem die harzsaure Thonerde nur wenig löslich ist; letztere kann durch Auflösen in Aether gereinigt werden. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das Salz als feines weisses Pulver, während das Harz immer harzförmig ausgeschieden wird. Ein Ueberschuss von Thonerdesalz zersetzt also frisch gebildete harzsaure Thonerde. Compactere harzsaure Thonerde, wie sie aus der ätherischen Lösung erhalten wird, ist viel widerstandsfähiger und wird sogar von freier Säure kaum angegriffen, da das sich abscheidende freie Harz das unzersetzte umhüllt und die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Setzt man ein Lösungsmittel für das gebildete Harz hinzu, so geht die weitere Zersetzung rasch vor sich. Es ist aus diesen Versuchen mit Bestimmtheit anzunehmen, dass auch im Grossen bei der vegetabilischen Leimung, beim Fällen der Harzseife mit einem grossen Ueberschusse von Thonerdesalz, sich nur freies Harz und keine harzsaure Thonerde bilden wird. Ist diese Ansicht richtig, so muss man Papier allein mit freiem Harz leimfest machen können. Dieser Beweis ist leicht zu führen. Bringt man eine verdünnte ätherische Harzlösung auf ungeleimtes Papier, lässt den Aether verdampfen und trocknen, so ist derjenige Theil, auf welchem Harz zurückbleibt, geleimt. Macht man den Versuch mit harzsaurer Thonerde oder harzsaurem Blei, so bleiben diese als weisses Pulver auf der Papieroberfläche zurück. Das Pulver nimmt zwar die Tinte nicht an, doch ist das Papier nicht geleimt. Es ist also auch die Form, in welcher der anticapillarische Eigenschaften besitzende Körper ausgeschieden wird, von Wichtigkeit.

Vf. knüpft hieran noch weitere Mittheilungen über Versuche im Grossen und die Resultate, welche sich für die Praxis der Papierfabrication daraus ergeben. (Pol. J. **226.** 75.)

Ueber Braunsteinanalyse, von Perrey. Verf. hat die 5 verschiedenen Verfahren von Fresenius und Will, Hempel, Mohr, Gay-Lussac und von Bunsen zur Werthbestimmung eines und desselben Musters Braunstein verwendet und ist im Mittel zu folgenden Resultaten gekommen:

Fres.	Mohr	Hempel	Gay-Lussac	Bunsen
100,0	99,1	100,6	97,8	98,4.

Es ist hierbei der nach Fres'. Methode gefundene Gehalt von 78,4 p.c. MnO_2 mit 100 bezeichnet u. sind in derselben Weise die übrigen Resultate umgerechnet. Da die oben ersichtlichen Unterschiede nicht auf Rechnung von Versuchsfehlern gesetzt werden können, so scheint eine vorherige Einigung zwischen Käufer u. Verkäufer, nach welcher Methode untersucht werden soll, unerlässlich; ausserdem dürfte eine Aufklärung darüber, worin der Grund für diese Verschiedenheit zu suchen ist, von grossem Werthe sein. Zieht man nun in Erwägung, dass die beiden Verfahren, welche die höchsten Resultate liefern, die von Fresen. und von Hempel sind, und dass in beiden der Braunstein in schwefels. Lösung als Oxydationsmittel dient, während andererseits im Gay-Lussac'schen u. Bunsen'schen Verfahren die Oxydation in salzs. Lösung vor sich geht, und bedenkt man weiter, dass eine

im Braunsteine enthaltene Eisenoxydulverbindung, wie z. B. Magneteisenstein (Fe_3O_4), in Salzsäure viel leichter löslich und leichter oxydirbar ist als in Schwefelsäure, so genügt dies, um die beobachteten Differenzen zu erklären. Denn die oxydirende Wirkung des Minerales oder die Menge Chlor, welche man aus ihm entwickeln kann, entspricht stets dem wirklichen Gehalte desselben an MnO_2 weniger der Menge, welche zur Oxydation der Eisenoxydulverbindung erforderlich wird. Diese letztere vollzieht sich aber weniger vollständig in den Verfahren von Fresenius und von Hempel als in den letztgenannten von Gay-Lussac und Bunsen. Im Verfahren von Mohr ferner überträgt das Manganhyperoxyd seine oxydirende Wirkung auf den Ueberschuss der Eisenoxydullösung, und die im Minerale selbst enthaltene Eisenoxydulverbindung entgeht folglich der Oxydation ganz und gar; später jedoch entfärbt sie eine entsprechende Menge Permanganatlösung und giebt demnach einen um so viel niedrigeren MnO_2-Gehalt an. Dass nun die Verfahren von Gay-Lussac und von Bunsen einen geringeren Gehalt geben als das von Mohr, liegt wohl daran, dass beim Mohr'schen Verfahren in Folge der grossen Oxydationsfähigkeit der Titrationsflüssigkeit an der Luft die oxydirende Wirkung des Minerales grössere Aussicht hat, zu hoch geschätzt zu werden; dass dagegen bei dem Gay-Lussac'schen und dem Bunsen'schen Verfahren in Folge der Schwierigkeit, alles Chlor überzudestilliren, die oxydirende Wirkung Aussicht hat, zu niedrig bemessen zu werden. Diese Schwierigkeit ist im Bunsen'schen Verfahren geringer, weil die Zuführungsröhre nicht in die Flüssigkeit taucht und man das Kochen der Flüssigkeit viel länger fortsetzen kann, ohne fortwährend ein Zurücksteigen fürchten zu müssen. Zur Erklärung der Differenzen, welche zwischen den Resultaten nach Fres. und nach Henpel gefunden wurden, genügt jedoch die Gegenwart einer Eisenoxydulverbindung nicht, sie würde vielmehr das gerade Gegentheil beweisen können. Zum Schlusse kommt Perrey zu dem Resultate, dass für den Käufer allein das Chlor von Werth sein könne, was er wirklich aus dem Braunsteine erhält, und er daher fordern dürfe, dass die Analyse nach dem Verfahren Gay-Lussac oder Bunsen ausgeführt werde. (Bull. de Rouen 1877. 104; Pol. J. **226**. 194.)

Technische Notizen.

Bleiweissfabrication; von J. C. Martin. (Engl. Pat.) Eine gesättigte wässerige Lösung von Bleiacetat wird mit Kohlensäuregas behandelt. Suspendirt man metallisches Blei in Streifen in der Salzlösung, so wird auch dieses in Carbonat verwandelt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1757.)

Bezeichnung der Maasse und Gewichte

nach Beschluss des Bundesrathes vom 8. October 1877.

Kilometer	km	Cubikmeter	cbm
Meter	m	Hectoliter	hl
Centimeter	cm	Liter	l
Millimeter	mm	Cubikcentimeter	ccm
Quadratkilometer	qkm	Cubikmillimeter	cmm
Hectar	ha	Tonne	t
Ar	a	Kilogramm	kg
Quadratmeter	qm	Gramm	g
Quadratcentimeter	qcm	Milligramm	mg
Quadratmillimeter	qmm		

Den Buchstaben werden Schlusspunkte nicht beigefügt. Die Buchstaben werden an das Ende der vollständigen Zahlenausdrücke, nicht über das Decimalkomma derselben gesetzt; also 5,37 m, nicht 5 m 37 cm. Zur Trennung der Einerstellen von den Decimalstellen dient das Komma, nicht der Punkt; sonst ist das Komma bei Maass- und Gewichtszahlen nicht anzuwenden, insbesondere nicht zur Abtheilung mehrstelliger Zahlenausdrücke. Solche Abtheilung ist durch Anordnung der Zahlen in Gruppen zu je 3 Ziffern, vom Komma aus gerechnet, mit angemessenem Zwischenraume zwischen den Gruppen zu bewirken.

Die obigen Bezeichnungen werden von jetzt ab auch in diesem Journale Anwendung finden.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 2. **Chemisches** 9. Januar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Abscheidung des Phosphors vom Eisen, von P. Tunner. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Wright u. Luff, Erster Bericht an die Chemical Society in London über einige Punkte der *chemischen Dynamik.* (Chem. N. **36.** 228; Ber. Chem. Ges. **10.** 2052.)

H. Schröder, Ueber einfache *Volumverhältnisse organischer Silbersalze.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1871.)

Berthelot, Ueber die *Verbrennungswärme.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 302; C.-Bl. 1877. 250.)

E. J. Hallock, Ein neuer *Vorlesungsversuch* zur Erläuterung der *Ammoniaksodafabrication.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1955.)

3. Anorganische Chemie.

H. Baker, Ueber einige *Thionate. Bariumdithionat,* $BaS_2O_6 2aq$. Wie Heeren angiebt, ist dieses Salz in 1,1 Thl. siedenden Wassers löslich. Den Siedepunkt der gesättigten Lösung fand Vf. bei 102° u. das Löslichkeitsverhältniss bei dieser Temperatur gleich 1:0,994 Wasser. Es ist auffallend, dass die gesättigte Lösung eines so leicht löslichen Salzes schon bei so niedriger Temperatur siedet. Das spec. Gew. der Krystalle bei 13,5° ist 4,536. — *Bleidithionat,* $PbS_2O_6, 4aq$. Löslichkeit bei 20,5° gleich 1:0,869 Wasser, spec. Gew. 3,259 bei 11°. — *Calciumdithionat,* $CaS_2O_6, 4aq$. Spec. Gew. der Krystalle 2,176 bei 11°. — *Nickeldithionat,* $NiS_2O_6, 6aq$. Löslichkeit 1:0,897 bei 12°. — *Magnesiumdithionat,* $MgS_2O_6, 6aq$, bildet nach Watts' Dictionary sechsseitige, in Wasser sehr lösliche Tafeln, nach Gmelin schlecht ausgebildete sechsseitige Prismen. Vf. beobachtete schiefe Prismen und fand die Löslichkeit 1:0,692 bei 17°. — *Natriumdithionat,* $Na_2S_2O_6, 2aq$. Spec. Gew. 2,175 bei 11°; krystallisirt nach Watts bei freiwilliger Verdunstung in grossen, durchsichtigen, geraden, rhombischen Prismen. Nach des Vfs. Beobachtungen krystallisirt das Salz rhombisch mit dem Axenverhältnisse $\dot{a}:\dot{b}:c = 0{,}9922:1{,}0000:0{,}5981$, mit den Formen $\infty P\bar{\infty}$, P, $\bar{P}^1/_2$ $\infty P\infty$ mit dem Vorherrschen von ∞P. — *Silberdithionat,* $Ag_2S_2O_6, 2aq$, krystallisirt nach Watts in geraden rhombischen Prismen und ist isomorph mit dem Natriumdithionat. Vf. fand: $\dot{a}:\dot{b}:c = 0{,}9884:1{,}0:0{,}5811$ mit den Formen $P\infty$, P, ∞P, $\bar{P}^1/_2$, $\infty P\infty$, $\infty\bar{P}\infty$. — *Silbernatriumdithionat,* $(AgNa)_2S_2O_6, 2aq$, ist nach Watts anscheinend isomorph mit den combinirenden Salzen. Vf. fand: $\dot{a}:\dot{b}:c = 0{,}9813:1{,}0000:0{,}5856$, mit den Formen $P\infty$, $\bar{P}$, $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\infty\bar{P}\infty$. Das Doma ist so stark entwickelt, dass die Krystalle horizontal prismatisch erscheinen. Das Prisma ist nur schwach entwickelt und die Pyramide $\bar{P}^1/_2$ tritt nicht auf. — *Kaliumtrithionat,* $K_2S_3O_6$. Folgende Angaben über die Krystallform dieses Salzes liegen vor: Nach Gmelin (5. Aufl. 2. 35) :°1. Dünne, vierseitige, schief abgestumpfte Prismen (Plessy) und 2. gerade rhombische Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, die auf die scharfen Seitenkanten gesetzt sind (Provostage). Nach Watts bildet das Salz vierseitige, mit 2 Flächen schief zugespitzte Prismen und nach Miller krystallisirt es in rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Vf. erhielt es in rhombischen Nadeln ∞P, deren scharfe Kante

durch ein anderes Prisma modificirt ist, $\infty\breve{P}_3$, $\infty P\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. Die Endungen sind durch ein Brachydoma gebildet. Axenverhältniss ă : b̆ : c = 0,3586 : 1,0000 : 0,4204. Das Salz wurde durch Einwirkung von $S\Theta_3$ auf eine gesättigte Lösung von Kaliumthiosulphat dargestellt. Als Vf. das Natriumsalz auf dieselbe Weise darstellen wollte, erhielt er nur Krystalle von Natriumthiosulphat. Rathke (J. f. prakt. Chem. **95**. 13) erhielt das Natriumtrithionat als weisses Pulver durch Zersetzung von Kaliumtrithionat mit weinsaurem Natrium. (Chem. N. **36**. 203.)

J. B. Hannay, Ueber einige *Verbindungen des Calciumsulphates*. (J. Chem. Soc. [32] (II) 399; C.-Bl. 1877. 97.)

C. Rammelsberg, Ueber das *Atomgewicht des Molybdäns und die phosphormolybdänsauren Salze*. Vf. hat durch Reduction der Molybdänsäure in Wasserstoff für Mo die Zahl 96,18 gefunden und nimmt deshalb das Atomgewicht des Molybdäns gleich 96 an. Er beschreibt das phosphormolybdänsaure Ammoniak und Kali und das Verhalten der gelben Phosphormolybdate zu den Alkalien. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1776.)

4. Organische Chemie.

Eltekoff, *Aethylenbildung durch Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorid*. Diese Bildung hat Erlenmeyer durch die Annahme erklärt, das Chlor werde dem Chloride durch Na entzogen und das in Freiheit gesetzte Aethyliden erleide eine Umgruppirung zu Aethylen. Vf. ist mit dieser Interpretation nicht einverstanden. Er hält für eine der Wahrheit näherstehende die Voraussetzung, dass unter den Bedingungen, unter welchen die Reaction vor sich geht (180—200°), eine theilweise Dissociation nach der Gleichung $\Theta H_3.\Theta HCl_2 = \Theta H_2\Theta HCl + HCl$ stattfindet, die entbundene Salzsäure mit Na zu NaCl und H sich umsetzt und dass der Wasserstoff das Vinylchlorür zu Aethylen reducirt. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung spricht der Umstand, dass unter den Reactionsproducten, wie Tollens gezeigt hat, sich ausser Aethylen noch H, Θ_2H_3Cl, Θ_2H_2 und Θ_2H_6 vorfinden u. dass Butlerow bei der Zersetzung von Aethylidenchlorür durch Zink die Bildung nur eines einzigen von Brom absorbirbaren Gases, nämlich des Vinylchlorürs, beobachtet hat. Während die von Erlenmeyer vorgeschlagene Auffassung der besprochenen Reaction der Bildung aller dieser Verbindungen eine Erklärung schuldig bleibt, wird ihr gleichzeitiges Entstehen durch Dissociation und Reduction leicht begreiflich. Dasselbe kann auch hinsichtlich des Entstehens von Propylen aus Methylchloracetal, welches sehr leicht unter Abgabe von HCl in Monochlorpropylen übergeht, ausgesagt werden. Betrachtet man nun das von Tollens ausgeführte Experiment von dem Standpunkte der Eltekoff'schen Interpretation, so wird man wohl schliessen können, dass $\Theta H_2\Theta HCl_2$ mehr zur Abspaltung von HCl als von Cl_2 geneigt ist, aber es kann die Unfähigkeit des Aethylidens in freiem Zustande zu existiren nicht behauptet werden. Um diese letzte Frage zu entscheiden, veranstaltete Vf. den folgenden Versuch. Er erhitzte Triäthylidentrisulphid mit molecularem Kupfer in zugeschmolzenen Röhren und erhielt dabei nur einen einzigen, von Brom absorbirbaren Kohlenwasserstoff Θ_4H_8. Wie der Siedepunkt des Chlorürs (157—158°), so auch die Umwandlung desselben beim Behandeln mit Bleihydroxyd und Wasser in Methyläthylketon weisen auf die Structur $\Theta H_3.\Theta H = \Theta H.\Theta H_3$ hin. Es sind also je zwei Aethylenmoleküle im Moment ihrer Entstehung direct in Verbindung getreten. Ein solches Resultat berechtigt den Schluss von der wirklichen Unfähigkeit des Aethylidens in freiem Zustande zu existiren, während das Nichtauftreten von $\Theta H_2\Theta H_2$ auf die unbegründete Meinung, das Aethyliden könne durch Atomumlagerung in Aethylen übergehen, hinweist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1904.)

Eltekoff, Ueber die *Constitution des Amylens aus Gährungsamylalkohol*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1904.)

Ed. Linnemann, Ueber das *Unvermögen des Propylens, sich mit Wasser zu verbinden*. (Wien. Sitzungsber. II. Abth. **75**. 906; C.-Bl. 1877. 499.)

J. A. Le Bel, *Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf zwei isomere Butylene und auf die Olefine*) im Allgemeinen*. Vf. fand früher, dass durch Einwirkung gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemenge von Trimethyläthylen und Propyläthyläthylen in der Kälte nur das erstere angegriffen wurde und das entstandene Chlorhydrat durch fractionirte Destillation getrennt werden konnte. Diese Reaction, welche gestattete, das Propyläthyl-

---

*) Alle Olefine können von dem Aethylen durch Substitution der Alkoholradicale Θ_nH_{2n-1} für ein oder mehrere Wasserstoffatome abgeleitet werden; man kann sie deshalb durch die allgemeinen Formeln Θ_2H_3R, Θ_3H_2RR', $\Theta_2HRR'R''$ u. $\Theta_2RR'R''R'''$ bezeichnen, in welchen R, R', R'' u. R''' Alkoholradicale darstellen. Diese Formeln gestatten eine unzweideutige Bezeichnung der zahlreichen Isomeren der höheren Olefine. Allein es stellt sich hierbei eine Schwierigkeit ein. Die Kohlenwasserstoffe Θ_2H_2RR' existiren unter zwei isomeren Modificationen: $\Theta HR{=}\Theta HR'$ und $\Theta H_2{-}\Theta RR'$, welche dieselben Namen erhalten würden. Um diese zu unterscheiden, bezeichnet Vf. den ersteren Kohlenwasserstoff mit Normal, den zweiten mit Iso.

äthylen aus den pyrogenen Kohlenwasserstoffen des Petroleums oder des Bogheadtheers darzustellen, wurde später von SCHORLEMMER auch auf die Amylene, welche von dem Chlorderivat des Amylwasserstoffes der amerikanischen Petrole abstammen, angewendet. Vf. zeigte dann, dass das Amylen aus dem activen Amyljodür, dessen Formel $\frac{CH_3}{CH_3}>C=CH_2$ ist, und welches er Isoäthylmethyläthylen nennt, sich gleichfalls in der Kälte mit Chlorwasserstoff verbindet. Andererseits beobachtete WICHNEGRADSKI, dass das Isopropyläthylen ebenso wie das Propyläthylen sich unter den genannten Bedingungen nicht verbindet. Endlich zeigte Vf. in Gemeinschaft mit WASSERMANN, dass die Chlowasserstoffsäure in der Kälte das Hexylen des Mannits, welches Butyläthylen ist, nicht angreift, während das pyrogene Hexylen sich damit verbindet. Diese Reaction gestattet deshalb, eine gewisse Anzahl isomerer Olefine von einander zu trennen und Vf. wandte sie zunächst auf die Butylene an. Er stellte das Methylallyl von WURTZ oder das Aethyläthylen dar, indem er aus einem mit Rückflusskühler verbundenen Apparate den flüchtigsten Antheil der pyrogenen Kohlenwasserstoffe aus dem Petroleum von Pechelbronn isolirte. Die Operation wurde so geleitet, dass sich der grösste Theil des Amylens condensirte und das Butylengas in Brom aufgefangen wurde. Das so entstandene Bromür wurde durch Fractioniren von Amylenbromür getrennt, was dadurch erleichtert wurde, dass das letztere hierbei in Bromwasserstoff und Bromamylen zerfällt, welches mit den flüchtigsten Fractionen übergeht. Die Hauptfraction zwischen 164—166° enthielt das Bromür $C_4H_8Br_2$, welches Aethyläthylenbromür (Sdp. 165°) ist; die niedrigeren Fractionen hatten gleichfalls die Zusammensetzung des Butylenbromürs. Durch Natrium wurde aus jenem das Aethyläthylen dargestellt. WURTZ hat gezeigt, dass diese Reaction ohne isomere Umwandlung von Statten geht. Das Gas wurde condensirt und in einem geschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoff zur Einwirkung gebracht. Es verband sich ein geringer Antheil und der Rest wurde wieder in ein Bromür umgewandelt, welches zwischen denselben Temperaturgrenzen überging; das Aethyläthylen verhält sich also wie das Propyläthylen, d. h. es verbindet sich nicht mit Chlorwasserstoff in der Kälte. Die Reaction wurde auch auf das Butylen von BUTLEROW oder das Isodimethyläthylen angewendet, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gährungsbutylbromür dargestellt war. Man leitete dieses Gas in eine mit gesättigter Chlorwasserstoffsäure gefüllte Woulff'sche Flasche, worauf sich sofort tertiäres Butylchlorür bildete. Hierauf gestützt vermochte Vf. das Butylen von BUTLEROW aus den niedrigeren Fractionen 144—153° u. 153—164°, welche aus den oben erwähnten pyrogenen Oelen gewonnen waren, abzuscheiden. In der That verband sich das aus diesen Bromüren regenerirte Butylen theilweise mit Chlorwasserstoff und gab tertiäres Butylchlorür. Der nicht angegriffene Theil wurde in Brom aufgefangen und lieferte Bromüre, welche zwischen 155° bis 170° übergingen und ausser Aethyläthylenbromür noch normales Dimethyläthylenbromür, $CH_3-CHBr-CHBr-CH_3$ (Sdp. 156°) zu enthalten schienen. Doch gestattete die sehr geringe Menge, welche Vf. erhielt, nicht hierüber volle Gewissheit zu erlangen. — Im Allgemeinen ergiebt sich, dass die Aethylenkohlenwasserstoffe, deren Structur durch die Formeln $CH_2=CRR'$ und $CHR=CR'R''$ dargestellt werden kann, sich mit kalter Chlorwasserstoffsäure verbinden, dass dagegen die eigentlichen Kohlenwasserstoffe $CH_2=CHR$ und wahrscheinlich auch die von der Formel $CHR=CHR'$ nicht angegriffen werden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 460.)

Eltekoff, *Umwandlung einfacher und gemischter Aether in Alkohole*. Vf. hat vor einiger Zeit (1877. 387) die Bildung von Isobutylaldehyd bei der Behandlung des Aethylisocrotyloxyd mit einprocentiger Schwefelsäure constatirt und auf die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Entstehens von Aethylalkohol gemäss der Gleichung:

$$(CH_3)_2C=CH.OC_2H_5 + H_2O = (CH_3)_2CH.COH + C_2H_5HO$$

hingewiesen. Jetzt hat er sich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugt und auf diese Weise dargethan, dass die besprochene Reaction der Zersetzung einfacher oder gemischter Aether vollkommen analog verläuft, jedoch mit dem Unterschiede, dass hier nicht zwei Alkohole, wie dort, sondern nur einer und zwar deshalb, weil der andere — Isocrotylalkohol — nicht existiren kann, entsteht. Um die Analogie dieser Reactionen noch schärfer hervortreten zu lassen, hat er das Verhalten des gewöhnlichen und des Aethylisamyläthers, wie auch des Isopropyläthyloxydes gegen schwache Schwefelsäure studirt. Dabei zeigte es sich, dass die beiden Verbindungen selbst nach längerem Erhitzen auf 150° mit einprocentiger und der Aethylisamyläther sogar mit zwei- oder dreiprocentiger Schwefelsäure kaum verändert werden, das Isopropyläthyloxyd hingegen unter diesen Bedingungen vollständig in Aethyl und Isopropylalkohol übergeführt wird. Die Ursache eines so verschiedenen Verhaltens gegen schwache Schwefelsäure schreibt Vf. der secundären Natur des letzteren Aethers zu und spricht zugleich die Vermuthung aus, dass eine so leichte Zersetzbarkeit wahrscheinlich allen Aethern secundärer und tertiärer Alkohole eigen ist. Es ist noch zu erwähnen, dass Vf. nicht blos die Bildung des Aethylalkohols bei der erwähnten Zersetzung des Aethylisocrotyloxydes, sondern auch das Nichtauftreten von Aceton unter den Reductionsproducten constatirt hat. Um endlich zu unterscheiden, ob die von BUTLEROW als mög-

lich hingestellte Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der sog. doppelten Bindung, unter dem Einflusse schwacher Schwefelsäurelösung, überhaupt vor sich gehen kann, hat Vf. auch ungesättigten Aether in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Dies führte zu folgenden Ergebnissen. Nach 3- bis 4stündigem Erhitzen des Allyläthyloxydes auf 170° mit 8 bis 10 Vol. schwacher Schwefelsäure ($1^1/_2$—2 p. c.) wurde der grösste Theil des Aethers in Aethyl- und Allylalkohol umgewandelt. Eine gleichzeitige Bildung von Producten, welche durch Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung entstanden sein konnten, war aber nicht wahrzunehmen. Die Zersetzung geht hier schwerer vor, als beim Aethylisocrotyloxyd, oder beim Isopropyläthyläther, aber viel leichter als bei den Aethern der anderen primären Alkohole. Ein solches eigenthümliches Verhalten dieses Aethers liess den Vf. vermuthen, die relativ leichte Zersetzbarkeit werde durch die Ungesättigtheit desselben bedingt. Sollte diese Vermuthung richtig sein, so war zu erwarten, dass die Aether weniger gesättigter Alkohole sich noch leichter zersetzen lassen werden. Und diese Erwartung wurde auch wirklich mit Erfolg gekrönt. Zu einer Umwandlung des Aethylpropargyloxydes erwies sich blos ein nicht mehr als anderthalbstündiges Erhitzen auf 140° mit einprocentiger Schwefelsäure erforderlich. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1902.)

Al. Naumann, Ueber *Destillation von Terpentinöl und Kohlenstofftetrachlorid durch eingeleiteten Wasserdampf.* (Forts. von 1877. 708.) Für ein Gemenge von Terpentinöl und Wasser beträgt die Dampftemperatur im Mittel 94,8°, die Flüssigkeitstemperatur 93,2°; jene übertrifft also diese um 1,6°, und auf 100 Vol. Terpentinöl destilliren im Mittel 71 Vol. Wasser. Für Kohlenstofftetrachlorid ist die Dampftemperatur im Mittel 66,7, die Flüssigkeitstemperatur 65,7; der Unterschied beträgt also 1,0 und auf 100 Vol. Kohlenstofftetrachlorid destilliren im Mittel 6,6 Vol. Wasser. Es zeigt hiernach das in Wasser untersinkende Kohlenstofftetrachlorid die gleichen allgemeineren Regelmässigkeiten bei der Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf wie die auf Wasser schwimmenden Flüssigkeiten Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl. Für jedes der untersuchten Gemenge mit Wasser ergiebt sich eine constante, unterhalb derjenigen des niedrigst siedenden Bestandtheiles liegende Siedetemperatur sowie ein constantes Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Gemengetheile, vorausgesetzt, dass die über dem eintretenden Wasserdampfe befindliche Flüssigkeitsschicht bei mässig rascher Destillation nicht unter 50 mm beträgt; dabei übersteigt die Temperatur des Dampfgemenges beträchtlich diejenige des Flüssigkeitsgemenges. In allen bis jetzt beobachteten Fällen besteht eine sehr einfache Beziehung zwischen den Mengen der überdestillirenden Gemengtheile und ihren Dampfspannungen bei der Siedetemperatur. Erweist sich dieselbe durch die im Gange befindliche Prüfung hochsiedender und spec. schwerer Körper von hohem Moleculargewichte als allgemeingültig, so gestaltet sich das angewandte Versuchsverfahren zu einer neuen Methode der Moleculargewichtsbestimmung, die insbesondere für solche Körper anzuwenden wäre, welche für sich nicht unzersetzt sieden, wenn sie nur bei irgend welcher niederen Temperatur eine merkliche Dampfspannung zeigen. Vf. verschiebt die bezügliche Darlegung bis zur Vollendung der angedeuteten Untersuchungen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1819.)

R. Schiff und **G. Tassinari**, Zur Kenntniss *ammoniakalischer Chloralderivate.* Darstellung von Butylchloralammoniak aus 1 Thl. Butylchloral und $1^1/_2$ Thln. trockenem mit Ammoniak gesättigten Chloroform. Einwirkung von Essigsäureanhydrid darauf und Entstehung von Acetylbutylchloralammoniak. Einwirkung von Acetamid auf Butylchloral und Bildung von Acetylbutylchloralammoniak, welches mit dem vorigen identisch ist. — Benzamid und Butylchloral geben Benzoylbutylchloralammoniak. — Darstellung von Acetylbromalammoniak durch Einwirkung von Acetamid auf Bromal. — Einwirkung der Aldehyde auf Chloralammoniak. Durch Anwendung fetter Aldehyde wurden unbestimmte Resultate erhalten. Nahm man aber Benzaldehyd, so war das Resultat ein günstigeres. Man erhielt Zahlen, welche genau zu der Formel $C_{20}H_{20}Cl_3N_5O$ stimmten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1783.)

A. Pinner bemerkt hierzu, dass er die *Verbindungen des Butylchlorals* mit Acetamid und Benzamid schon früher (Ann. Chem. **179**. 40) beschrieben habe und spricht seine Ansichten über die Constitution der Verbindungen aus. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1964.)

H. Weidel und **M. Gruber**, Ueber die *Einwirkung von Brom auf das Triamidophenol* bei Gegenwart von Wasser. (Wien. Sitzungsber. II. Abth. **75**. 869; C.-Bl. 1877. 515.)

R. Anschütz und **G. Schultz**, Ueber die *Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline.* Weitere Mittheilung über die Bildung von *Azobenzol* durch Einwirkung von Natrium auf Bromanilin. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1802.)

H. Brunner und **R. Brandenburg**, Ueber *Methylviolet und Diphenylaminblau.* 3 Mol. Dimethylanilin wurden mit 3 Mol. Brom behandelt, wobei sich nach der Gleichung $3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 3\,Br_2 = 6\,HBr + C_{30}H_{15}(CH_3)_4N_3$ neben Bromwasserstoff das Tetramethylrosanilin bildet. Dieses geht mit 4 Mol. Bromwasserstoff die Verbindung $C_{30}H_{15}(CH_3)_4N_3.4HBr$ ein, welche das Blauviolet bildet. Erhitzt man dieses Tetrabromhydrat über 120°, so entweicht Bromwasserstoff, und wenn die Temperatur nicht über 160° steigt, erhält man je nach dem angewandten Wärmegrade Farbstoffe, die mit Zunahme der Temperatur und Verlust an Bromwasserstoff an rother Nüance gewinnen. Bis 140° bildet sich ein Rothviolet,

welches wohl dem 2B, bis 160° ein solches, das ungefähr dem B des Handels entspricht. Vf. vergleicht seine Resultate mit denen, welche Weber durch Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin in Eisessig erhalten hat (vgl. 1877. 406.) — *Diphenylaminblau.* Eine der Bereitungsweisen desselben besteht in der Oxydation eines Gemenges von Diphenylamin und Phenyltolylamin mit anderthalb Chlorkohlenstoff, der sich, 2 Atome Chlor verlierend, in Perchloräthylen verwandelt und die Amine in Triphenylrosanilin, die dem Diphenylaminblau zu Grunde liegende Base, verwandelt. Die Vff. versuchten das Triphenylrosanilin durch Einwirkung von Brom auf Diphenylamin und Toluidin nach der Gleichung

$$2\,C_{12}H_{11}N + 2\,C_7H_9N + 6\,Br = NH_3 + 6\,HBr + C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$$

zu erhalten. Zur Ausführung des Versuches lösten sie 2 Mol. Diphenylamin, 2 Mol. Orthotoluidin in Eisessig und liessen allmälig 6 Mol. Brom zufliessen; die Masse wurde alsdann in eine tubulirte Retorte mit eingesenktem Thermometer gegeben, der Eisessig zunächst abdestillirt, alsdann einige Stunden auf 150° und schliesslich so lange auf 180° erhitzt, bis die Masse fest wurde und Kupferglanz zeigte. Man konnte die Bildung von Bromammonium und Bromwasserstoff nachweisen und wennschon analytische Belege noch nicht vorliegen, so lassen die Eigenschaften des Productes kaum daran zweifeln, dass ein Triphenylrosanilin entstanden ist. Zur Reinigung wurde die Schmelze in Anilin gelöst, die Lösung alsdann in Salzsäure gegossen, der abgeschiedene Farbstoff absetzen gelassen, dann auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Nach dem Trocknen betrug die so erhaltene, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Masse 60 p. c. des angewendeten Materials. Zur weiteren Reinigung wurde der Farbstoff abermals in 40 Thln. Alkohol gelöst und dazu zwei Theile einer 20proc. alkoholischen Aetznatronlösung gegeben, alsdann filtrirt. Auf dem Filter blieb ein Theil der Base von brauner Farbe zurück, dieselbe löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol mit blauer Farbe auf, jedoch ist die Nuance nicht gerade schön. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde alsdann in Salzsäure gegossen und einige Zeit bei Seite gestellt, das Abgesetzte auf ein Filter gebracht und gewaschen. Die Substanz ist in Wasser kaum löslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe und färbt Seide ungefähr wie die Handelswaare 3B an. Um weiter die Eigenschaften dieses blauen Farbstoffes zu studiren, versuchten die Vff. denselben auf folgende Weise in die in Wasser lösliche Form überzuführen. Sie stellten zunächst durch Erhitzen eines Theiles des Blau mit 10 Thln. conc. Schwefelsäure die Sulphosäure dar; die Flüssigkeit wurde in die 30fache Menge Wassers gegossen, absetzen gelassen, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, getrocknet u. mit Aetznatron gesättigt. Nach dem Verdampfen erhielten sie ein dunkelblaues, in Wasser völlig lösliches Pulver, welches Seide und Wolle blau anfärbt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1844.)

J. de Montgolfier, Ueber die *Oxydationsproducte des Camphers.* Der Campher geht durch Hydrogenation leicht in einen Alkohol über und unterscheidet sich von den Ketonen durch seine Oxydationsproducte. Aber obwohl er die fundamentalen Eigenschaften der Aldehyde besitzt, so rechnen ihn viele Chemiker doch nicht dazu und stützen sich dabei auf sein Verhalten zu Salpetersäure, welche sogleich ohne Zwischenproduct Camphersäure, an Stelle einer einbasischen der Essigsäure vergleichbaren Säure, giebt. Langsame Oxydation oder weniger energische Oxydationsmittel geben in dieser Hinsicht keine besseren Resultate, und die einbasische Camphinsäure konnte von Berthelot nur auf indirectem Wege erhalten werden, indem er alkoholisches Kali auf Campher einwirken liess. Vf. hat dieses Resultat auf directem Wege erreicht, indem er nicht Campher, sondern dessen Natriumderivat anwandte und freien Sauerstoff darauf einwirken liess. Hierbei entstehen zugleich *Camphinsäure* und *Camphersäure*:

$$C_{20}H_{15}NaO_2 + O_2 = C_{20}H_{15}NaO_4, \qquad C_{20}H_{15}NaO_2 + O_6 = C_{20}H_{15}NaO_8.$$

Die Lösung des Natriumcamphers in einem Kohlenwasserstoffe absorbirt in der That den freien Sauerstoff schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen. Lässt man einen Strom trocknen Sauerstoff in eine solche in gelindem Sieden erhaltene Lösung streichen, so erhält man ein Gemenge von Camphinsäure, einem sauren Harze und Camphersäure. Die letztere tritt nur in geringer Menge auf, wenn die Luft nicht in reichlichem Ueberschusse angewendet wird und die Temperautur nicht genügend hoch ist. Durch Auflösen des Gemenges in verdünnter Kalilauge und fractionirte Fällung lassen sich die Producte trennen. Das Harz scheidet sich zuerst ab und reisst eine Spur Camphersäure mit nieder. Hierauf erhält man fast reine Camphinsäure in Form eines harzigen mehr oder weniger gefärbten, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körpers. Ihr neutrales Natriumsalz giebt mit Kupfersulphat einen voluminösen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung und Eigenschaften des gewöhnlichen camphinsauren Kupfers hat. Die Analyse ergab 15,45 und 15,4[0] Cu. (ber. 15.9). — Leitet man dagegen rasch einen grossen Ueberschuss an Luft durch die Lösung des Natriumcamphers, während diese in lebhaftem Sieden erhalten wird, so bildet sich hauptsächlich Camphersäure. Der Niederschlag, der durch Ansäuern des alkalischen Salzes entsteht, ist fast fest und wenig gefärbt; er liefert bei vorsichtiger Sublimation Camphersäureanhydrid. Diese Bildung der Camphersäure lässt vermuthen, dass sie erst durch Oxydation der gewöhnlichen Camphinsäure entsteht. Allein es ist doch wichtig zu wissen, ob letztere nicht vielleicht eine andere Verbindung enthält, welche fähig ist in

Camphersäure überzugehen Obwohl die Gegenwart von Campholsäure in der Camphinsäure noch von keinem Autor behauptet ist, hat sich Vf. doch von ihrer Abwesenheit direct überzeugt, sowohl dadurch, dass er letztere mit Wasserdampf destillirte, als auch dadurch, dass er durch trockne Destillation ihre Zerstörung bewirkte. Hiernach scheint jenes in der That die Entstehung der Camphersäure zu sein Letzteres wurde auch durch directe Versuche dargethan. Durch übermangansaures Kali wird die Camphinsäure in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zunächst durch Aufnahme von O_2 in eine neue Säure, *Oxycamphinsäure*, u. diese dann durch weitere Aufnahme von O_2 in Camphersäure umgewandelt. Die Oxycamphinsäure ist eine farblose syrupartige Flüssigkeit, welche mit übermangans. Kali zugleich Camphersäure, etwas Essigsäure und ausserdem noch eine krystallisirte Säure giebt, von der eine Analyse noch nicht ausgeführt werden konnte. Das Gemenge der genannten beiden Säuren wurde sublimirt u. dann mit verdünntem Alkali behandelt: Das Camphersäureanhydrid blieb ungelöst zurück u. wurde durch mehrere Krystallisationen aus siedendem Alkohol gereinigt. Die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{14}O_8$. — Diese Reaction, sowie die vorher beschriebenen zeigen abermals, dass man, um die Constitution organischer Verbindungen festzustellen, sich nur wenig energischer Agentien bedienen darf. Sie bestätigen zugleich die Formel der Camphersäure und liefern einen neuen Beweis für die Aldehydnatur des Camphers. Unter anderen Bedingungen, welche Vf. noch nicht ganz bestimmt hat feststellen können, giebt die Camphinsäure ein anderes Oxydationsproduct, wahrscheinlich nach der Gleichung $C_{20}H_{16}O_4 + O_4 = C_{18}H_{16}O_4 + C_2O_4$. Diese neue Säure existirt in geringer Menge in der rohen Camphinsäure und kann daraus in Folge ihrer Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff abgeschieden werden. Sie scheint durch Einwirkung von Luft auf ein alkalisches Camphat bei Gegenwart von überschüssigem Kali zu entstehen. Von dem Phoron differirt sie in ihrer Zusammensetzung nur durch H_2O_2, verhält sich also zu diesem wie der Campher zur Campholsäure. Vf. schlägt daher für sie den Namen *Phoronsäure* vor, ohne hierdurch eine Hypothese über ihre Zusammensetzung aussprechen zu wollen. (C. r. **85**. 961.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

L. Buchholtz, Ein Beitrag zur Kenntniss der *Ernährungsverhältnisse der Bacterien*. Aus zahlreichen Versuchen des Vf's. ergiebt sich Folgendes: 1. Bacterien bedürfen zu ihrer Ernährung der Albuminate nicht, sie gedeihen, wenn ihnen Stickstoff in Form von Zucker, Weinsäure oder Citronensäure geboten wird. 2. Die Gegenwart der Aschenbestandtheile in grösserer Menge mit Ausnahme des phosphorsauren Kalis ist nicht absolut nothwendig; die Bacterien gedeihen aber in zuckerfreier Züchtungsflüssigkeit bei Gegenwart desselben besser. Unter Aschenbestandtheilen sind dabei 0,5 g phosphors. Kali, 0,5 g schwefelsaure Magnesia und 0,5 g dreibas. phosphors. Kalk für 100 g Flüssigkeit verstanden. 3. Die Weinsäure kann nur durch die Citronensäure ersetzt werden; Oxalsäure, Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure sind ungeeignet. 4. Harnstoff und Glycerin können die Weinsäure nicht ersetzen. 5. Enthält die Nährflüssigkeit Zucker, so bilden die Bacterien aus diesem Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und Glycerin; enthält sie nur Weinsäure oder Citronensäure, so bilden sich Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure. (Arch. f. exp. Path. **7**. 81; Med. C.-Bl. **15**. 796.)

M. M. P. Muir, Ueber die *Zersetzung von schwefels. Kalk durch alkalische Chloride*; ein Beitrag zur Agriculturchemie. Bei seinen Untersuchungen über Diffusion beschreibt Graham einige Versuche, welche zeigen, dass eine Lösung von Kalium- oder Natriumsulphat in Kalkwasser, wenn sie nach Kalkwasser diffundirt, an dieses Kali- oder Natronhydrat abgiebt, dass dagegen eine Lösung von Kalium- oder Natriumchlorid durch Kalkwasser unter den gleichen Umständen nicht zersetzt wird. Graham zeigt ferner, dass, wenn man Lösungen von Calciumsulphat und Kalium- oder Natriumchlorid miteinander mischt, bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung eintritt, dass dagegen, wenn man einige Zeit lang zum Sieden erhitzt, in der Flüssigkeit Kalium- oder Natriumsulphat nachgewiesen werden kann, selbst wenn die Lösung erst längere Zeit nach dem Erkalten untersucht wird. Setzt man der erkalteten Lösung 2 oder 3 Tage später Kalkwasser hinzu und lässt sie in reines Wasser diffundiren, so ist nach einiger Zeit in letzterem Kali- oder Natronhydrat nachzuweisen. Graham nimmt an, dass die hier durch Sieden in kurzer Zeit bewirkte Zersetzung von Calciumsulphat durch Kalium- oder Natriumchlorid nach längerer Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur eintreten könne und dass, wenn dies der Fall ist, eine solche Reaction auch im Ackerboden stattfinden und schliesslich zur Entstehung von alkalischen Carbonaten führen könne, welche den Pflanzen zu ihrer Ernährung nothwendig sind. Die Reihenfolge der Reactionen würde folgende sein: Zersetzung von alkalischen Chloriden durch Calciumsulphat unter Entstehung von alkalischem Sulphat; Zersetzung des letzteren durch Kalk, welcher dem Boden als Düngemittel zugeführt wird oder ursprünglich schon in demselben enthalten ist, und hierdurch Entstehung von Alkalisulphat; endlich Umwandlung des letzteren in Alkalicarbonat durch Einwirkung der im Boden enthaltenen Carbonate oder der in der Bodenfeuchtigkeit enthaltenen freien Kohlensäure. Dass die letzteren beiden

Reactionen in der That stattfinden, ist durch Graham u. A. nachgewiesen. Dass auch die erste eintreten kann, hat Vf. durch die folgenden Versuche dargethan. Er mischte Lösungen von Calciumsulphat und Natriumchlorid und liess die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen lang stehen. Wenn eine Zersetzung stattgefunden hatte, so musste die Lösung nach dieser Zeit Calciumsulphat, Natriumchlorid, Calciumchlorid und Natriumsulphat enthalten. Das erste dieser vier Salze ist in gewöhnlichem Alkohol unlöslich und muss sich also durch Zusatz von starkem Alkohol abscheiden. Beträgt die Menge des so erhaltenen Niederschlages weniger als das ursprünglich angewandte Sulphat, so muss der Rest die genannte Zersetzung erlitten haben. Es wurden jedes Mal 100 ccm einer Lösung, welche im Ganzen 191 mg $CaSO_4$ enthielt, mit 10, 50 u. 100 ccm einer Chlornatriumlösung versetzt, welche im ersten Falle 233,3, im zweiten 1166,5 und im dritten 2333 mg NaCl enthielt. Wieder gefunden wurden im ersten Falle 167,0, im zweiten 103,0 und im letzten nur 64,0 mg $CaSO_4$. Sonach waren 25, 93,9 und 132,7 mg Na_2SO_4 gebildet worden. Die Versuche zeigen, dass längere Einwirkung die Zersetzung bewirkt, dass aber auch die relative Menge der Salze auf die Grösse derselben von Einfluss ist. (Chem. N. **36**. 202.)

L. Feder, Ueber die *Ausscheidung des Salmiaks im Harn*. (Z. f. Biol. **12**. 256; Med. C.-Bl. **15**. 872.)

E. Salkowski, Ueber den Vorgang der *Harnstoffbildung im Thierkörper* und den Einfluss der Ammoniaksalze auf denselben. (Ztschr. f. physiol. Chem. **1**. 1; Med. C.-Bl. **15**. 872.)

7. Analytische Chemie.

H. Vohl, Beiträge zur Feststellung der *Verunreinigungen von Fluss- und Brunnenwässern*. 1. Die Verunreinigung des Rheinwassers zwischen Cöln und Mühlheim a. Rhein. 2. Nachweis der Verunreinigung eines Brunnenwassers durch Gas- oder Theerwasser. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1811.)

G. Matzurke, Zur *Trennung von Eisen und Mangan*. Vf. theilt mehrere nach der von Stöckmann (1877. 345) beschriebenen Methode ausgeführte Analysen mit, welche die Genauigkeit derselben darthun. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 78.)

A. A. Blair, *Bestimmung des Chroms und Aluminiums in Stahl und Eisen*. (Pol. J. **226**. 398; C.-Bl. 1877. 470.)

M. M. P. Muir, Ueber zwei neue Methoden zur *volumetrischen Bestimmung des Wismuths*. Nach Chancel (1860. 272) wird Wismuth aus salpeters. Lösung durch Zusatz eines löslichen Phosphates vollständig als Wismuthphosphat gefällt. Beide von dem Vf. empfohlenen volumetrischen Methoden beruhen auf dieser Thatsache. Nach der ersten wird das Wismuth aus seiner salpetersauren Lösung nach vorheriger theilweiser Neutralisation mit Ammoniak durch Zusatz einer titrirten Lösung von Natriumphosphat gefällt und der Endpunkt der Reaction dadurch gefunden, dass man die überstehende Flüssigkeit in einen Tropfen warmer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak auf einer Platte auftupft. Nach der zweiten Methode kann man die salpetersaure Wismuthlösung mit überschüssigem Natriumacetat mischen und mit einem gemessenen überschüssigen Volum einer Lösung von Natrumphosphat versetzen, hierauf kochen, filtriren, den Niederschlag mit heissem Wasser auswaschen und die überschüssige Phosphorsäure in dem Filtrate durch Titriren mit essigsaurem Uran bestimmen. Die Resultate sollen sehr befriedigend sein. Diese zweite Methode ist der von dem Vf. früher gegebenen Dichromatmethode (1876. 359; 1877. 313) vorzuziehen. (Chem. N. **36**. 211.)

A. Sabanin und **N. Laskowsky**, Eine *Reaction auf Citronensäure*. Nach Sarandinaki (Ber. Chem. Ges. **5**. 1100) scheidet Citronensäuretriäthyläther, in zugeschmolzenen Röhren auf 110° erhitzt, ein dunkelgrünes Pulver ab, welche Beobachtung später von Kämmerer (ib. 8. 736) bestätigt wurde. Sarandinaki theilte ferner mit, dass auch citronensaures Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren einen ähnlichen blaugrünen Körper giebt, und führte an, dass dieses Verhalten der Citronensäure als empfindliche Reaction zur quantitativen Bestimmung derselben benutzt werden könnte. Die Vff. haben dieses Verhalten der Citronensäure geprüft und sich durch wiederholte Versuche von der Empfindlichkeit der Reaction überzeugt. Sie geben an, auf welche Weise dieselbe zur Erkennung der Citronensäure in Fruchtsäften benutzt werden kann. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 73.)

8. Technische Chemie.

J. Fels, Ueber den *Chrombergbau* der Gewerkschaft „Hofmann Ernest" bei Alt-Orsova. (Pol. J. **226**. 319.)

Ueber die Abscheidung des Phosphors vom Eisen,

von

P. Tunner.

Die Abscheidung des Phosphors bei den verschiedenen Darstellungsarten des Eisens ist eine sehr wichtige, leider aber auch sehr schwierige und zur Stunde nicht genügend gelöste Aufgabe, obgleich sich in letzterer Zeit hervorragende Männer der Wissenschaft wie der Praxis mit deren Lösung beschäftigt haben und noch beschäftigen. Mit der wachsenden Verwendung, welche der Stahl gegenüber dem Stabeisen in neuerer Zeit erlangt hat, ist die Wichtigkeit der Lösung genannter Aufgabe gleichfalls gewachsen, weil der Stahl für die nachtheiligen Einflüsse eines Phosphorgehaltes viel empfindlicher als das Stabeisen ist. Und seit neuestens die Darstellung des Flussstahles wie des Flusseisens gegenüber der Erzeugung von Schweissstahl u. Schweisseisen eine immer grössere Ausdehnung erlangt, ist die fragliche Lösung um so wichtiger geworden, als gerade in der hohen Temperatur, welche zur Erzeugung der genannten Flussmetalle nothwendig ist, die Abscheidung des Phosphors sehr erschwert oder anscheinend ganz unmöglich gemacht wird.

Der in dem Eisen vorkommende Phosphor stammt zumeist vom Phosphorgehalte der Erze, zum Theil auch von den verwendeten Brennmaterialien und Zuschlägen. In früherer Zeit, vor der riesigen Entwickelung der Eisenbahnen wie des Maschinen- und Bauwesens, wo der Bedarf an Eisen ein so geringer war, dass zu dessen Bereitung nur die besten und reinsten Rohmaterialien ausgewählt werden konnten, wurde der Abscheidung des Phosphors weniger Aufmerksamkeit zugewendet, und ward das Bedürfniss darnach um so weniger empfunden, als sich diese Abscheidung bei den altgebräuchlichen, damals noch öfters ausgeübten directen Darstellungen des Eisens gleichsam von selbst ergab, wiewohl die Erkenntniss der Ursache hiervon erst in neuerer Zeit erlangt worden ist. Darin liegt der Grund, weshalb diese alten kostspieligen Methoden der directen Darstellung des Eisens noch in einigen, in der Eisenbereitung schon mehr vorgeschrittenen Ländern theilweise beibehalten oder sogar neuerlichst eingeführt worden sind, und dass die sogestaltet erlangten Producte vornehmlich der Stahlerzeugung zugewendet werden.

Aus allen dem erhellt die vermehrte Wichtigkeit der Lösung oben genannter Aufgabe, und bei den raschen Fortschritten und der allgemeineren Verbreitung der Wissenschaften ist nicht zu zweifeln, dass sie früher oder später auf eine oder die andere Weise auch entsprechend gelingen werde. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes dürfte es in Fachkreisen ein mehrseitiges Interesse haben, in aller Kürze darzulegen, wie die Sache derzeit steht, was dafür im Zuge und davon zu hoffen sei.

Wie die Erfahrung lehrt, geht bei dem Hohofenprocesse der in den Erzen, Zuschlägen und Brennmaterialien enthaltene Phosphor beinahe gänzlich in das dabei dargestellte Roheisen über, weil in dieser Temperatur die stärkere Kieselsäure die phosphorsauren Verbindungen zerlegt und die frei gewordene Phosphorsäure, durch die Verwandtschaft zwischen Eisen und Phosphor unterstützt, reducirt und mit dem Eisen in Verbindung tritt. Nur bei einer viele und starke Basen (Kalkerde, Eisen und Manganoxydul) enthaltenden Schlacke gelingt es, einen geringen Theil der an diese Basen gebundenen Phosphorsäure in der Schlacke zu erhalten, sowie bei einem sehr hitzigen Hohofengange auch ein kaum nennenswerther Theil des Phosphors mit dem Gichtenrauche sich verflüchtigt. Um ein weniger phosphorhaltiges Roheisen zu erzeugen, wird und muss daher in den Erzen, Zuschlägen und Brennmaterialien eine entsprechende Auswahl genügend phosphorarmer Sorten getroffen werden, zu welchem Ende der Bezug derselben oft auf grosse Entfernungen ausgedehnt wird, wie die neuesten Erscheinungen des Erzbezuges für die Production des Bessemer-Roheisens in Belgien, Frankreich, England und Deutschland zeigen.

Alle die bisherigen mehrseitigen Bemühungen, die in den Eisenmengen vorhandenen phosphorsauren Verbindungen auf nassem Wege vor deren Verschmelzung abzuscheiden, haben ob ihrer Kostspieligkeit nur einen zweifelhaften Erfolg erzielt. Am meisten ist in dieser Beziehung auf den Eisenwerken zu Kladno bei Prag geschehen, wo dieser Abscheidungsprocess nach dem Patente von JACOBI (Auslaugung mit schwefliger Säure) seit Jahren in Anwendung steht. Allein auch der dortige Erfolg muss schon deshalb sehr zweifelhaft erscheinen, weil seit zwei Jahren für die Darstellung des Bessemer-Roheisens zu Kladno Eisenerze mit bedeutenden Kosten aus Steiermark bezogen werden.* Aus ökonomischen Gründen dürfte auch fernerhin von der Abscheidung des Phosphors aus den Erzen auf nassem Wege nicht viel zu erwarten sein. Ausser Kladno ist von einer Fortsetzung dieser Versuche nichts bekannt.

Entgegen von der Abscheidung des Phosphors aus den Erzen bei der altüblichen directen Darstellung des Eisens wird, wie schon zuvor berührt, namentlich in den Vereinigten Staaten von Nordamerika eine ziemlich ausgedehnte Anwendung gemacht, und in geringerem Maasse ist dies desgleichen in mehreren anderen Ländern der Fall, wiewohl dieser Weg gleichfalls ziemlich kostspielig ist. Die Ursache der vermehrten Abscheidung des Phosphors bei der directen Darstellung des Eisens liegt in der dabei gebildeten Menge eisen- und manganreicher Schlacke und der zugleich obwaltenden relativ geringen Temperatur. Durch die vorwaltende Menge von Eisen und Manganoxydul wird eine sehr basische und zugleich leicht und dünnflüssige Schlacke gebildet, welche die Phosphorsäure um so fester gebunden hält, je niedriger die zur Flüssighaltung nothwendig vorhandene Temperatur ist, da, wie bereits angeführt, mit der wachsenden Temperatur die Stärke der Kieselsäure und die Verwandtschaft des Eisens zum Phosphor zunimmt. Aber leider ist diese Manipulation mit einer grossen Eisenverschlackung, geringer Erzeugung und bedeutendem Brennstoffaufwande behaftet, daher gleichfalls kostspielig.

Seit längerer Zeit fanden und finden Bestrebungen statt, diesen zuletzt berührten Weg der Abscheidung des Phosphors durch Verbesserung der Apparate und Processe für die directe Darstellung des Eisens billiger, ökonomischer zu machen. Besonders sind diesbezüglich die Bestrebungen von BLAIR und S. W. SIEMENS als diejenigen zu bezeichnen, welche bis zur Stunde fortgesetzt werden und noch am meisten Hoffnung für die endliche Erreichung ihres Zieles lassen. Vornehmlich die Bestrebungen von S. W. SIEMENS erscheinen durch das bisher erreichte u. getragen von der allgemein anerkannten Einsicht und Beharrlichkeit von SIEMENS recht hoffnungsvoll. SIEMENS selbst hat in seiner Antrittsrede als Präsident des Iron and Steel Instituts (Mai 1877) sich diesfalls dahin ausgesprochen, dass er keinen Grund habe für das schliessliche Ergebniss dieser Behandlung der Erze entmuthigt zu sein. Es wird auf diesem Wege ein von Schwefel und Phosphor fast ganz reines Eisen selbst aus Erzen erhalten, welche von diesen Verunreinigungen eine beträchtliche Menge enthalten. Wenn Stahl erzeugt werden soll, werden die rohen Luppen, wie sie aus dem rotirenden Ofen gelangen, entweder unmittelbar, oder besser, nachdem sie zunächst durch Quetschen und Hämmern von der eingemengten Schlacke grösstentheils befreit worden sind, in das Roheisenbad eines Siemensofens gebracht. Die Versuche nach dieser Methode werden mit einigen Abänderungen zu Towcester in England und in Canada fortgesetzt. Für die österreichischen Alpenländer haben diese Bestrebungen um so mehr Interesse, als auf diesem Wege der Hohofenprocess umgangen und damit die Beschaffung derjenigen Brennmaterialien entbehrlich wird, welche für den Hohofenbetrieb tauglich und in diesen Ländern besonders kostspielig sind.

---

* Wie verlautet, sollen die Erze (Chamoisite) 2,5 p. c. Phosphor enthalten, und durch Rösten und wiederholtes Auslaugen in Zeit von 4 Monaten auf 0,5 p. c. Phosphorgehalt gebracht werden.

Bei der Versammlung des Iron and Steel Instituts im September 1877 hat Siemens einen Vortrag über die neuesten Fortschritte in seiner directen Darstellung von Eisen und Stahl gehalten. Indem hiervon das Wesentlichste mitgetheilt wird, darf im Uebrigen wohl auf dasjenige verwiesen werden, was über diesen Gegenstand in der Broschüre „Das Eisenhüttenwesen der Vereinigten Staaten von Nordamerika, von P. Tunner, Wien 1877" über den Stand dieses Processes im Herbste 1876 veröffentlicht worden ist, nachdem auch Siemens in seinem Vortrage hierauf Bezug genommen hat. Die Hüttenanlage zu Towcester, wo der in Rede stehende Process seit 2 Jahren betrieben wird, hat sich seit einem Jahre nicht viel geändert, weil man jetzt die Ueberzeugung erlangt hat, dass Towcester nicht der richtige Ort für eine derartige grössere Fabrication ist. Die Manipulation ist jedoch über Vorschlag von Samuel Lloyd, eines der Mit-Directoren in Towcester, dahin abgeändert worden, dass die aus dem Rotator kommenden Luppen (welche bei 30 p. c. Schlacke enthalten) unter dem Dampfhammer zu flachen, nicht über 1 Zoll dicken Kuchen gedrückt, mit einer Scheere zu kleineren Stücken zerschnitten, diese nach Art der Südwaleser Wallonschmiede (siehe „Der wohlunterrichtete Hammermeister", von P. Tunner, 2. Aufl. Freiberg 1858. 2. 183) in Packete von ca. 2 Ctr. gebracht, in hollow fires geschweisst, unter dem Hammer gedrückt und sofort zu Stäben ausgewalzt werden. Die so dargestellten Stäbe sollen von vorzüglicher Qualität und in Staffordshire und Sheffield um Pf. Sterl. 7 bis Pfd. Sterl. 9 ($3^1/_2$—$4^1/_2$ Gulden in Gold per Zoll-Ctr.) verkauft worden sein.

Es ist daher kein Zweifel, dass auf diesem Wege selbst aus sehr unreinen, viel Phosphor und Schwefel enthaltenden Erzen eine vorzügliche Qualität von Eisen dargestellt werden kann; aber die Frage bleibt, mit welchen Selbstkosten diese Procedur durchzuführen ist? Nach einer Zusammenstellung durch die Betriebsbeamten in Towcester besteht jede Charge durchschnittlich aus 12 Ctrn. Towcester-Erze mit ca. 38 p. c. Eisen, 8 Ctrn. gerösteten reicheren Erzen von Great-Fenton, 1 Ctr. Schweissofenschlacke, 1 Ctr. Kalkstein und $6^1/_2$ Ctrn. Kohlenklein. Die Dauer einer Charge ist nahezu 4 Stunden und das Ergebniss an gehämmerten Blooms 6 Ctr., 2 Viertelcentner und 13 Pfd. e. G., wonach sich der Eisenverlust (einschliesslich des späteren Schweiss-Calos) auf 25 p. c. stellt. Der Steinkohlenverbrauch im Gasgenerator ergiebt sich mit 2 Tonnen für 1 Tonne gehämmerter Blooms. Den sonstigen Materialaufwand und die Arbeitslöhne einbezogen, sollen die Gestehungskosten auf 1 Tonne gehämmerter Blooms bezogen, Pf. Sterl. 3, 8 s. (1 fl. 70 kr. in Gold per 1 Zoll-Ctr.) betragen. Hierzu kommen aber noch die Reparatur- und Generalkosten, sowie die per Tonne 25—30 Schilling betragenden Auslagen bei dem Schweissprocesse in den hollow fires. Die Gestehungskosten der Tonne des in dieser Art und Weise dargestellten raffinirten Eisens giebt C. W. Siemens mit Pfd. Sterl. 5, 5 s. bis Pfd. Sterl. 5, 10 s. (2 fl. 65 kr. bis 2 fl. 75 kr. in Gold per Zoll-Ctr.) an. — Sollten diese Zahlen wirklich als Resultat im Grossen verlässlich sein, so wäre die gestellte Aufgabe bereits glänzend gelöst; allein es ist bekannt, wie schwer es hält, bei einer neuen Sache dieser Art sich vor Selbsttäuschungen zu bewahren. Indessen jedenfalls steht nach alledem die glückliche Lösung der in Rede stehenden Aufgabe auf diesem Wege sehr hoffnungsvoll da, und bleibt nur zu wünschen, dass Siemens derselben bis zur vollen Lösung seine bewährte Kraft schenken möge.

Wenn nur reiche Eisenerze zu gute zu bringen sind, so zieht Siemens einen fixen Ofen dem Rotator vor, wobei der Process wesentlich vereinfacht und billiger wird. Diese neueste Art der Durchführung des directen Processes bietet jedoch für die Abscheidung des Phosphors aus dem Eisen nichts Besonderes.

Es erübrigt nun noch anzuführen, was in der Abscheidung des Phosphors aus dem Roheisen bei dessen weiterer Verarbeitung auf schmiedbares Eisen geschehen u. zu hoffen ist. Wie leicht einzusehen ist, bietet dieser Weg den weitesten Spielraum,

ist am meisten und mit mehr oder weniger günstigen Erfolgen betreten worden. Bei all' den verschiedenen Raffinir- und Frischprocessen des phosphorhaltigen Roheisens wird mehr oder weniger Phosphor abgeschieden, mit alleiniger Ausnahme des Bessemer-Processes, bei dem am Schlusse des Processes nahezu der ganze Phosphorgehalt des Roheisens sich im Bessemer-Metalle findet. Die Ursache davon liegt zweifelsohne in der beim Bessemern hauptsächlich zuletzt obwaltenden hohen Temperatur u. der vorhandenen eisenarmen aber siliciumreichen Schlacke. Die Erfahrung lehrt ferner, dass die Abscheidung des Phosphors nicht blos bei den verschiedenen Processen, sondern selbst bei ein und demselben Processe, wie in den verschiedenen Stadien der einzelnen Processe sehr variabel ist, in einzelnen Stadien und einzelnen Partien sogar wieder zunimmt, was insbesondere bei gesteigerter Temperatur leicht eintreten kann. Wenn berücksichtigt wird, wie verschieden die Temperatur, der Eisengehalt und die Mengung zwischen Schlacke und Metall bei manchen Processen in den verschiedenen Stadien und in den verschiedenen Theilen der ganzen Masse ist, so kann es nicht befremden, dass bei den einzelnen Untersuchungen über den Erfolg in der Abscheidung des Phosphors sehr differirende Resultate sich zeigen. Am besten scheint die Abscheidung des Phosphors in den rotirenden Puddlingsöfen zu gelingen; wahrscheinlich weil in diesen Oefen die Mengung zwischen Schlacke und Eisen am vollkommensten durchgeführt und die Temperatur am gleichförmigsten vertheilt wird. Das Ausserordentlichste in der Abscheidung des Phosphors leistet der rotirende Puddlingsofen Crampton's, welcher bekanntlich mit staubförmigem Brennmateriale gespeist wird und sehr viel Zusatz eisenreicher Schweissschlacken erhält; denn nach Behauptung Crampton's ist es ihm gelungen, aus dem nahe an 1,5 p. c. Phosphor enthaltenden Cleveland-Roheisen nicht nur ein vorzügliches Stabeisen, sondern auch Stahl ohne weitere Umwege zu erzeugen. Nachdem aber eine weitere Fortsetzung oder Verbreitung dieser Manipulation nicht erfolgt ist, so müssen damit (vielleicht in dem Erschaffen der eisenreichen Schweissschlacken) ökonomische Anstände verbunden sein.

Seit Langem und wiederholt sind Versuche gemacht worden, die Abscheidung des Phosphors aus dem Roheisen durch besondere Beigaben bei den verschiedenen Processen und in den verschiedenen Stadien derselben zu befördern. Dazu sind vornehmlich in Anwendung gebracht worden: Braunstein, Flussspath, Salpeter, Kochsalz, Soda, Potasche, Wasserdampf u. a. m.; allein von allen diesen Zuschlägen hat sich aus ökonomischen Gründen keiner für die Dauer erhalten, obschon mehr oder weniger eine günstige Einwirkung unzweifelhaft stattgefunden hat.

In neuester Zeit war und ist mit der Abscheidung des Phosphors vom Roheisen der allen Eisenhüttenmännern bestens bekannte Bell in England eingehend beschäftigt und hat darüber bei den Versammlungen des Iron and Steel Instituts im März und September Vorträge gehalten, welche in hohem Grade lehrreich sind und deswegen hier näher erörtert werden sollen.*

Vorerst hat Bell sich zum vorgesetzten Raffiniren des Converters einer Bessemerhütte bedient und hierbei sowohl ohne wie mit Zuschlägen gearbeitet. Als Zuschlag wurden reine Hämatite (Roth- und Brauneisensteine) in Pulverform mit dem Winde eingeblasen. Allein bei der hohen Temperatur im Converter und dem wesentlich aus Quarz bestehenden Boden u. Wandungen desselben war weder vom freien Sauerstoffe des Windes, noch von dem Eisenoxydate eine Oxydation des Phosphors zu bewirken, oder, wenn eine solche stattgefunden hat, so ist bei der hohen Temperatur durch die Einwirkung des Eisens sofort wieder eine Reduction und Wiedervereinigung des Phosphors mit dem Eisen eingetreten. Das auf diese Art raffinirte Roheisen

---

*Eine vollständige Uebersetzung der Bell'schen Publication ist seitdem in der „Zeitschrift des berg- und hüttenm. Ver. für Steiermark und Kärnten" Nr. 21 u. 22 v. J. erschienen.

musste, um eine grössere Menge des darin noch enthaltenen Phosphors abzuscheiden, auf weiches Eisen verpuddelt, zunächst in Eisen-Rails und diese erst durch Cementation in Stahl-Rails verwandelt werden, um das vorgesetzte Ziel, die Stahlschienen-Erzeugung mit dem phosphorreichen Roheisen von Cleveland zu erreichen. Indessen die Kosten dieser Procedur, wie die theilweise Sprödigkeit der cementirten Schienen scheinen keine Aussicht zu lassen, so gestaltet ein ökonomisch günstiges Resultat zu erlangen, um so weniger, als der Preisunterschied zwischen Stahl- und Eisenschienen in der letzten Zeit bis auf $^1/_4$ Gulden per Zoll-Ctr. gefallen ist, während die Cementirungskosten allein sicher $^1/_3$ Gulden betragen. Es stellt sich somit die Nothwendigkeit heraus, wo möglich eine andere Raffinirmethode zu ermitteln, bei welcher eine genügende Abscheidung des Phosphors erfolgt.

Nach Bell's Angaben stellte sich bei einem gewöhnlichen Puddlingsofen die Abscheidung des Kohlenstoffes und des Phosphors in den verschiedenen Stadien des Processes wie folgt:

	C.	P.
Das eingesetzte Roheisen enthielt in Procenten	3,180	1,494
Nach erfolgtem Einschmelzen war darin „	2,830	0,913
Zum Theil raffinirt „ „ „	2,800	0,582
Vollendet „ „ „	1,170	0,519
Das gepuddelte Eisen enthielt „	0,150	0,452

Nach einer anderen genaueren Untersuchung, bei welcher die einzelnen Proben durch schmelzendes Alkali von der anhängenden Schlacke möglichst befreit worden sind, zeigte sich

im eingesetzten Roheisen	3,150 C,	1,120 Si,	0,093 S	1,209 P
nach erfolgter Schmelzung	3,013	0,019	0,032	0,409
26 Min. nach der Schmelzung	1,973	0,024	0,013	0,085
31 Min. nach der Schmelzung	0,970	0,00	0,013	0,078
39 Min. nach der Schmelzung	0,294	0,026	0,013	0,094
45 Min. nach der Schmelzung (gepuddeltes Eisen)	0,102	0,065	0,019	0,151

Bei einer weiteren Untersuchung, die nur als Controle bezüglich der gegen Ende des Puddlingsprocesses erfolgten Wiederaufnahme an Phosphor vorgenommen wurde, ergab sich der Gehalt an Phosphor:

in dem eingesetzten Roheisen mit	1,516
zu Anfang des Aufkochens mit	0,230
zu Anfang des Luppenmachens mit	0,105
in dem fertigen 1 Quadratzoll starkem Stabe mit	0,145

Es zeigt sich demnach in den ersten Stadien nach dem Schmelzen des Roheisens im Kohlengehalte nur eine geringe, hingegen an Silicium- u. Phosphorgehalt eine sehr bedeutende Abnahme, welche letztere jedoch gegen Ende des Processes bei der erhöhten Temperatur und in Berührung der phosphorreichen Schlacke sogar in eine Wiederaufnahme von Silicium u. Phosphor übergehen kann und wirklich theilweise übergeht. Diese Wiederaufnahme an Phosphor aus der Schlacke schon bei den höheren Temperaturgraden im Puddlingofen hat Bell auch direct nachgewiesen, was um so wichtiger zu wissen ist, als nach früheren Untersuchungen in Oberschlesien die Abscheidung des Phosphors gerade gegen Ende des Puddlingprocesses am ausgiebigsten zu erfolgen schien. Zugleich folgt daraus die Wichtigkeit der thunlichsten Beseitigung der entstandenen unreinen Schlacke vor der weiteren Behandlung des Eisens.

Die hierdurch gewonnene Andeutung benutzend, hat Bell ein 3,637 Kohlenstoff und 1,351 Phosphor enthaltendes Roheisen direct vom Hohofen weg mit vorher geschmolzenen Eisenoxydaten (d. h. eisenreichen Schlacken) behandelt. Beide dieser flüssigen Körper hatten bei ihrem Zusammenbringen ungefähr die Temperatur des in Giessereien verwendeten Roheisens, welche Temperatur jedoch bei dem Processe selbst ziemlich rasch bis zum Erstarren des Roheisens gesunken ist. Der Durchschnitt von vier derartigen Versuchen ergab in dem so gestaltet raffinirten Roheisen eine Verminderung des Gehaltes an Kohlenstoff von nur 11 p. c., dagegen an Phosphor von 91 p. c.; denn es waren darin enthalten: an Kohlenstoff 3,227, Phosphor 0,109, weiter an Silicium 0,015 und Schwefel 0,008 p. c. Es ist das auf diese Art dargestellte Product mithin ein sehr reines, sehr gutes Roheisen, besser als das nach gewöhnlicher Art raffinirte Roheisen der besten Firmen. So z. B. ein raffinirtes Roheisen von Bowling ergab nach dem Durchschnitte von 4 Analysen: 3,393 Kohlenstoff, 0,380 Phosphor, 0,130 Silicium und 0,024 Schwefel. Und ingleichen gab dieses aus dem phosphorreichen Cleveland-Roheisen dargestellte raffinirte Product bei dem Verpuddeln in gewöhnlichen Oefen ein ausgezeichnet reines und gutes Stabeisen, dessen Gehalt an Silicium 0,079, an Schwefel 0,007 und an Phosphor 0,040 p. c., mithin an diesen schädlichen Bestandtheilen weniger enthält, als viele der bekannten besseren Stabeisensorten.

Wichtig erscheint hierbei die Frage nach der Beschaffenheit der zu verwendenden Eisenschlacke. Vorerst stünde zu erwarten, dass die Schlacke bei gleich grossem Eisengehalte um so energischer auf die Abscheidung des Phosphors wirken sollte, je mehr Eisenoxyd gegenüber dem Eisenoxydul darin enthalten ist. Allein Bell fand bei deswegen vorgenommenen Versuchen diese Erwartung nicht erfüllt, denn er fand, dass

	die verwendete Schlacke enthielt:		das raffinirte Roheisen enthielt:
	Eisenoxyd	Eisenoxydul	Phosphor
erster Versuch	45,43	36,01	0,324
zweiter Versuch	5,86	55,30	0,114

Ferner hat Bell gefunden, dass die bei dem Raffiniren vorgehenden Veränderungen in der dazu verwendeten Schlacke sich wie folgt stellen:

A. Die durch Schmelzen von Walzensinter in einem Flammofen dargestellte Schlacke hatte

	vor dem Raffiniren	nach d. Raffiniren
Eisenoxyd	15,72	2,93
Eisenoxydul	67,96	63,79
Schwefelsaures Eisen . .	0,94	1,67
Manganoxydul . . .	0,80	1,52
Thonerde	1,33	1,52
Kalkerde	1,67	1,64
Talkerde	0,81	0,85
Kieselerde	8,45	18,24
Phosphorsäure . . .	2,95	8,36
Metallisches Eisen . . .	64,45	52,72
Silicium	3,94	8,51
Phosphor	1,16	4,71

Die dabei im Roheisen bewirkten Aenderungen waren:

das Roheisen enthielt:	3,405 C	1,493 Si	0,070 S	1,238 P
das raffin. Product enthielt:	2,665	0,101	0,028	0,282
daher abgeschieden:	21 p. c.	92 p. c.	60 p. c.	77 p. c.,

wobei bemerkt wird, dass dieses Experiment bezüglich der Abscheidung der Verunreinigungen ein weniger gelungenes war.

B. Eine durch Schmelzen von Cleveland-Erzen in einem Flammofen dargestellte Schlacke enthielt

	vor dem Raffiniren	nach d. Raffiniren
Eisenoxyd	16,40	3,27
Eisenoxydul	40,53	33,56
Schwefelsaures Eisen	0,60	0,85
Manganoxydul	0,89	2,12
Thonerde	11,07	11,59
Kalkerde	6,40	6,61
Talkerde	4,06	4,39
Kieselerde	18,74	34,70
Phosphorsäure	1,89	3,65
Metallisches Eisen	43,01	28,39
Silicium	8,74	16,19
Phosphor	0,82	1,50

Durch die vorstehenden Thatsachen geleitet, ist Bell, auf den speciellen Wunsch der North-Eastern-Eisenbahndirection, gegenwärtig beschäftigt, seine gewonnene Erfahrung in der Abscheidung des Phosphors im Grossen zu versuchen und hierzu zunächst die nöthigen Apparate zu errichten. Zu dem Ende soll in einem auf erhöhte Plattform gestellten kleinen Cupolofen die flüssige eisenreiche Schlacke durch Schmelzung verfügbarer Schweissschlacken, Walzensinter, Eisenerze und dergl. dargestellt werden. Die flüssige Schlacke wird vom Cupolofen, das zu reinigende Roheisen unmittelbar vom Hohofen abgestochen und in einen rotirenden Ofen, nach Art der Puddlingöfen von Godfrey und Howson, geleitet. Die Feuerung dieses Ofens ist derart, dass nöthigenfalls die Temperatur im Innern desselben rasch gesteigert werden kann, wenn dieselbe zu sehr sinken sollte, bevor die gewünschten Aenderungen im Roheisen erreicht sind, und die Einrichtung dieses Ofens, denselben beliebig neigen zu können, ermöglicht, den Process bis zu jenem durch die Erfahrung auszumittelnden Punkte fortzusetzen, wo auch der Kohlengehalt des Roheisens in dem gewünschten Grade abgeschieden ist. Eisen und Schlacke bleiben hierbei im noch vollkommen flüssigen Zustande, können daher am Schlusse des Processes ausgegossen und sonach getrennt werden. Das Endproduct wird daher ein raffinirtes, den besten Sorten gleichkommendes Roheisen sein. — Die zu gewärtigenden Resultate werden zeigen, welche Kosten dieser Raffinirprocess verursacht und ob diese gegenüber den höheren Preisen der besseren Roheisensorten die Fortsetzung desselben angezeigt erscheinen lassen.

Es sind sonach derzeit zwei der tüchtigsten und fruchtbarsten jetzt lebenden Metallurgen, J. L. Bell und C. W. Siemens, mit der Abscheidung des Phosphors vom Eisen beschäftigt und wird allseitig mit grosser Hoffnung der glücklichen Lösung dieser schwierigen Aufgabe entgegen gesehen. Jedenfalls verdient schon die bisherige Kundgebung dieser beiden Herren über ihre Bemühungen und bereits erzielten Erfolge die dankbarste Anerkennung aller Montanistiker, indem diese im allgemeinen Interesse erfolgten Kundgaben höchst erfreulich gegenüberstehen dem gewöhnlich vom beschränkten Egoismus eingegebenen noch so häufigen Bestreben, alle Versuche und ihre Erfolge geheim zu halten. (Oesterr. Ztschr. **25.** 529.)

Kleine Mittheilungen.

Heizwerth von Braunkohlen; von GERLAND. Vf. berichtete im Hessischen Bezirksverein deutscher Ingenieure über vergleichende Versuche in Betreff des Heizwerthes von Braunkohlen, welche er im verflossenen Jahre auf Veranlassung der königlichen Regierung im physikalischen Laboratorium der königlichen höheren Gewerbeschule angestellt hat. Dieselben hatten den Zweck, die Heizbarkeit von böhmischen Braunkohlen (Britannia-Stückkohlen) und Habichtswalder Braunkohlen (mittlerer Qualität aus dem Schlüsselstollen), welche sie in gewöhnlichen Feuerungsvorrichtungen liefern, festzustellen. Die Kohlen wurden in lufttrockenem Zustande von Nussgrösse bis zu 2 Faust grossen Stücken verwendet, ihr Heizeffect durch die Menge des von einem bestimmten Gewichte verdampften Wassers, genauer der Anzahl Wärmeeinheiten, die ein über der verbrennenden Kohlenmenge befindlicher Wasserkessel aufnahm, bestimmt. Mit jeder Sorte wurden zwei Versuche angestellt; bei dem einen verbrannten sie in einem chemischen Ofen von 35,5 cm Höhe, bei dem anderen in einem niedrigen eisernen Ofen, bei welchem die Verbrennungsgase durch zwei erst senkrecht, dann horizontal verlaufende Blechrohre abziehen, während der Kessel auf dem horizontalen Theile der Rohre stand. Die Entzündung geschah mittels Hobelspähnen und Schmiedekohlen, deren Heizeffect in derselben Weise durch Vorversuche bestimmt war. Das Gewicht einer Beschickung wurde so gross wie möglich genommen. Beide Versuchsarten gaben, wie nachstehende Tabelle zeigt, ein ziemlich gleiches Verhältniss des Heizwerthes beider Kohlen.

	Böhmische Kohlen				Habichtswalder Kohlen				Verhältniss der Heizkraft der Habichtswalder zu der böhmischen Kohle
	Menge der verbrannten Kohle k	Menge des Wassers im Kessel k	Menge des Wassers von 0° das 1 k Kohle in Dampf von 100° verwandelt hätte	Aschengehalt p. c.	Menge der verbrannten Kohle k	Menge der Wassers im Kessel k	Menge des Wassers von 0° das 1 k Kohle in Dampf von 100° verwandelt hätte	Aschengehalt p. c.	
Chemischer Ofen	1,9015	4,2778	1,093	3,5	3,1513	3,5	0,821	3,8	0,75
Ofen mit 2 Ofenrohren	5,6151	4,443	0,071	—	5,7665	4,8655	0,054	—	0.76

(Oest. Ztschr. **25.** 446)

Technische Notizen.

Lagerverlust von Kohle. Eine interessante Frage, welche die Kohlenindustrie lebhaft interessirt, wurde neulich bei einem böhmischen Gerichte verhandelt. Es sollte entschieden werden, ob ein Abgang für Kohlen, die mit der Eisenbahn befördert werden, als zulässig erscheint. Die Eisenbahnverwaltung behauptet, dass die Kohle unter der Einwirkung der Luft und durch verschiedene andere Zufälle Gewichtsausfälle erleidet, und dass daher ein Manco von 2 p. c. begründet sei, während die Kohlenhändler behaupten, dass jeder Verlust am Gewichte der schlechten Beschaffenheit der Transportmittel zuzuschreiben sei. Es wurde constatirt, dass die Kohlen während des Transportes durch die Einwirkung der Luft verlieren. Je nachdem die Kohle mehr oder weniger zerbröckelt und in grossen oder kleinen Stücken befördert wird, und längere oder kürzere Zeit auf dem Transporte sich befindet, entsteht bei den bestconstruirten Waggons ein Manco durch die atmosphärischen Einflüsse. Fachmänner haben constatirt, dass das von den Bahnverwaltungen bestimmte Kohlenmanco pr. 2 p. c. nicht überschwänglich sei. Das Gericht hat somit mittels Erkenntnisses den Ansprüchen der Bahnverwaltung die rechtliche Bekräftigung verliehen. Ob in dieser, dem „Phönix“ entnommenen Notiz Braunkohlen oder Steinkohlen gemeint sind — erstere erleiden einen grösseren Lagerverlust als letztere — wissen wir nicht, jedenfalls erscheint es geboten, der nicht unwich-

tigen Frage künftig näher zu treten u. damit auch dem zweiten Verluste, dem an Heizkraft, Aufmerksamkeit zu schenken. Ueber den Umfang dieser Verluste sind die Ansichten noch sehr schwankend; GRUNDMANN (1864. 735) will bei einer Kohle nach neunmonatlichen Lagern im Freien einen Gewichtsverlust von 58 p. c. gefunden haben, eine Zahl, die denn doch sehr in Zweifel gezogen werden muss und die keinesfalls das Resultat einer wissenschaftlichen Beobachtung sein kann. Dass dieser Verlust an Heizwerth und Gewicht thatsächlich eintritt, ist nicht zu bezweifeln, derselbe hält sich aber in weit engeren Grenzen, als die Angabe GRUNDMANN's vermuthen lässt, was neuere Untersuchungen, wie die folgende eine, genügend beweisen; die beobachteten Steinkohlen waren mit Ausnahme einer englischen aus westdeutschen Revieren und wurden einer zwölfmonatlichen Lagerung im Freien ausgesetzt, nach welcher Zeit durchweg ein eingetretener Verlust an Gewicht, Heizwerth und am Ausbringen von Coaks in folgenden Verhältnissen constatirt werden konnte: 1. Englische Peases-West-Coakskohlen erlitten keine Einbusse an Gewicht und Heizeffect; 2. Kohle des v. d. Heydt'schen Schachtes bei Ibbenbühren verloren 1,4 p. c. an Gewicht, 6 p. c. an Heizeffect und 4,6 p. c. am Ausbringen von Coaks; 3. Kohlen der Zeche Carl bei Dortmund erlitten keinen Gewichtsverlust, aber 2,6 p c. Einbusse am Heizwerthe und 2,1 p. c. am Ausbringen von Coaks; 4. Kohlen der Zeche Hibernia bei Gelsenkirchen erlitten 0,4 p. c. Verlust am Gewichte, 0,6 p. c. am Heizwerthe und 2,1 p. c. am Ausbringen von Coaks; 5. Kohlen der Zeche Constantin bei Bochum erlitten 0,4 p. c. Gewichtsverlust, 0,4 p. c. Einbusse am Heizwerthe, 0,0 p. c. am Ausbringen von Coaks; 6. Coakskohlen von Borgloh bei Osnabrück erlitten 2 p. c. Gewichts- und 6 p. c. Heizwerthverlust und 0,5 p. c. Einbusse am Ausbringen von Coaks. (Ztschr. f. d. ges. Thonwaarenind. 1877. 299; Pol. Notizbl. 32. 298)

Ein Generator zur Erzeugung von Heizgasen, von C. GRÖBE und F. LÜRMANN. (Deutsches Patent). — Dieser weicht von den bisher zur Erzeugung von Schwefelgasen benutzten Apparaten insofern ab, als die Vergasung des Brennmateriales nicht in einem einzigen Raume, sondern, den dabei auftretenden Zersetzungsprocessen entsprechend, in zwei getrennten Räumen vorgenommen wird. Bei den bisher meist angewendeten Generatoren findet in dem oberen Theile der Kohlenschicht die Zersetzung des Brennmateriales durch Verflüchtigung von Wasser u. Theergasen, in der unteren die unvollkommene Verbrennung der Coaks zu Kohlenoxyd Statt. Für das neue System ist charakteristisch, dass das eingegebene Brennmaterial zunächst, und zwar durch die von der Feuerung an der Verbrauchsstelle, z. B. dem Herde eines Puddelofens etc. abgehende Hitze, von allen flüchtigen Stoffen abgeschwelt wird, dass die hierdurch entstehenden Coaks dann erst in den Schacht des Generators gelangen und hier unter beschränktem Luftzutritte verbrannt werden. Die Producte der trocknen Destillation und der partiellen Verbrennung vereinigen sich alsdann vor dem Eintritte in den Brennraum. Es wird hierdurch einmal ein nicht unbeträchtliches Wärmequantum aus der Abhitze des Feuers für die Vergasung nutzbar gemacht, also Wärme wieder gewonnen, dann aber dem Rostgenerator im Coake ein Brennmaterial geliefert, welches den regelmässigsten Gang des Generators gestattet. Da die Coaks in den Generatorschacht bereits in glühendem Zustande anlangen, resultirt ein sehr heisser Gang desselben, welcher günstig für eine völlige Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd wirkt. Die theerigen Producte etc. der trocknen Destillation durchstreichen den oberen Theil des Generatorschachtes und werden hier völlig zersetzt, so dass ein Ablagern von theerigen Producten in den Gascanälen vermieden wird.

Der Generator besteht aus zwei Haupttheilen, nämlich einer oder zwei nebeneinander liegenden Retorten, die als Entgasungsraum dienen, und einem an die hintere offene Seite der Retorten anstossenden, unten durch einen Rost geschlossenen Schacht, der als Vergasungsraum dient. In die Retorten wird das Brennmaterial durch einen mechanischen Aufgebeapparat hineingebracht und in dem Maasse durch die Retorte hindurchgeschoben, als die Abschwelung vor sich geht und der Vergasungsschacht einer Versorgung mit Brennmaterial bedarf. Die Retorten sind von der abgehenden Flamme des Brennraumes umspült, so dass sie rothglühend erhalten werden. Die Schwelgase aus ihnen treten gleichfalls in den Vergasungsschacht und mischen sich vor dem Eintritte in den Abzugscanal mit dem vom Roste aufsteigenden Kohlenoxydgase, um dann gemeinschaftlich verbrannt zu werden. Der Zutritt der Luft zu den verbrennenden Gasen wird durch ein Ventil regulirt. Nach den angestellten Berechnungen und ausgeführten Untersuchungen ist das in diesem Generator erzeugte Heizgas reicher an brennbaren Bestandtheilen und ärmer an indifferenten Bestandtheilen, an Kohlensäure und Stickstoff, als dies in anderen Apparaten dieser Art möglich ist. (D. Ind.-Ztg. 1877. 446.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 3. **Chemisches Central-Blatt.** 16. Januar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die thermische Bildung der isomeren Körper, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

K. Karmarsch, Untersuchungen über die *Gesetzmässigkeit der Volumänderungen bei Metalllegirungen und Mischungen von Flüssigkeiten.* (Pol. J. **226**. 329.)

C. Puschl, Ueber den *inneren Zustand und die latente Wärme der Dämpfe.* 1. Theil. (Wien. Sitzungsber. II. Abth. **75**. 741; C.-Bl. 1877. 318.)

Th. Gross, Ueber *elektrolytische Ströme durch feste Salze.* Vf. der vorliegenden Mittheilung fand, dass feste trockene Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch leiten können. Die Untersuchung dieses Vorganges, die weiter fortgesetzt wird, ist umständlich und langwierig; daher werden zunächst einige Experimente kurz beschrieben. Die Salze wurden theils als Krystalle, theils als compacte durch Schmelzen hergestellte Massen verwendet; sie waren scharf getrocknet, und befanden sich während der Versuche unter einer gut abgeschlossenen Glasglocke neben Phosphorsäureanhydrid. Der Strom wurde zu ihnen gewöhnlich mittels Quecksilberelektroden geleitet, indem sie mit einer Fläche in Quecksilber tauchten, u. eine gegenüberliegende, mit isolirender Fassung versehene Fläche mit demselben bedeckt war. Die Batterie bestand aus ca. 20 Meidingern. Die schwächsten Ströme wurden an einem Multiplicator mit 20,000 Windungen nachgewiesen.

Kupfervitriolkrystalle von ca. 2 cm Höhe leiten mit Quecksilberelektroden unter Polarisation. An der positiven Elektrode bildet sich allmälig eine Kruste von schwefelsaurem Quecksilber, die den Strom unterbricht. In einem Falle wurde das graue und das gelbe Salz erhalten, in einem anderen nur das erstere. Der Widerstand des Kupfervitriols scheint nicht nach allen Richtungen gleich zu sein. Ob dies mit den physikalischen Constanten der Krystalle zusammenhängt, liess sich, schon wegen Mangel an geeignetem Materiale, noch nicht feststellen. — Schwefelsaures Manganoxydul in Platten von ca. 5 mm Dicke leitet ebenfalls mittels Quecksilberelektroden, und giebt starke depolarisirende Ströme. Sind die Oberflächen des Salzes sehr verwittert, so wächst der Widerstand bedeutend; so dass man nicht im Stande sein wird, den depolarisirenden Strom nachzuweisen, und irrthümlich rein metallische Leitung annehmen könnte. Aber ob nicht in diesen und den folgenden Beispielen ein Theil des Stromes metallisch geleitet wird, lässt sich erst durch quantitative Versuche entscheiden. — Chlorblei, im Platintiegel geschmolzen und schnell abgekühlt, gab feste Scheiben von ca. 4 mm Dicke und 4 cm Durchmesser, deren ursprünglich gute Leitung nach einigen Stunden, als die Menge der abgeschiedenen Ionen erst sehr gering sein konnte, stark abnahm. Also kann der Widerstand der festen Körper schon durch äusserst dünne schlechtleitende Schichten an ihren Oberflächen sehr vergrössert werden. Reibt man die Eintrittsfläche des Stromes trocken ab, so gewinnt derselbe fast seine frühere Stärke wieder. Durch Wiederholung dieses Verfahrens kann man bewirken, dass die negative Quecksilberelektrode, wenn sie auch ursprünglich ganz rein war, das schmutzig graue Ansehen des bleihaltigen Quecksilbers erhält. Der depolarisirende Strom ist, besonders wenn das Quecksilber gut anliegt, nachweisbar. Durch Erwärmen des Chlorbleis auf ca. 50° wächst der Strom um mehr als das Doppelte. Das geschmolzene Chlorblei zieht sich bei dem Erkalten stark

zusammen, und legt sich um eingeschmolzene Metalle mit glatten nicht haftenden Flächen. Daher können Elektroden in Form von eingeschmolzenen Drähten, die bei früheren Experimenten angewendet wurden, unsicheren Anschluss und grossen Widerstand gegeben haben, so dass sich der depolarisirende Strom nicht nachweisen liess, und man rein metallische Leitung annahm. — Eine Scheibe Jodsilber leitete besonders gut und mit starkem depolarisirenden Strome. Der Platintiegel, in dem das Jodsilber geschmolzen war, bildete die positive, Quecksilber die negative Elektrode.

Es wäre nicht schwer, noch andere Salze anzuführen, die in derselben Weise wie die genannten ohne weiteres leiten, doch finden sich auch solche, die nicht so unmittelbar als Elektrolyte erkennbar sind. Krystalle von weinsaurem Kalinatron (Seignettesalz) leiten mit Quecksilber von gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder unsicher. Sind dagegen die Elektroden auf ca. 40° erwärmt, so erhält man starke polarisirende u. depolarisirende Ströme. So leitete u. A. ein prismatischer Seignettesalz-Krystall, der eine Höhe von ca. 3 cm und Horizontalflächen von ca. 3,5 qcm hatte. Er selbst wurde nicht erwärmt, sondern nur mit dem warmen Quecksilber verbunden, und es ist gewiss nicht anzunehmen, dass die Wärme sofort durch seine ganze Masse verbreitet wurde; auch bleiben die Ströme, einmal eingeleitet, bestehen, wenn die Elektroden wieder Lufttemperatur angenommen haben. Vielleicht wird durch die Wärme eine verdichtete Luftschicht von der Oberfläche des Krystalles abgelöst; doch könnte auch an den Oberflächen fester Körper ein specifischer Uebergangswiderstand bestehen, wofür der Umstand zu sprechen scheint, dass gerade Körper mit stark verwitternden, also leicht zersetzbaren Oberflächen, wie Kupfer- und Manganvitriol, besonders gut leiten. Aus möglichst klarem Kalialaun wurde ein Parallelepipedon von ca. 2 cm Höhe und 2 qcm Grundfläche geschnitten, und mit einem hohen Rande von Siegellack versehen. Seine beiden Horizontalflächen wurden dann, um den Uebergang des Stromes zu ermitteln, schwach befeuchtet und mit Quecksilber bedeckt, und so wurde es unter die Glocke neben Phosphorsäureanhydrid gestellt und der Strom geschlossen. Noch über 48 Stunden später liess sich selbst der depolarisirende Strom nachweisen. Die Lackfassung war sorgfältig und auf breiter Fläche befestigt, und der Krystall war ohne durchgehende Sprünge, und überdies ragte ein breiter Streifen desselben frei aus dem Quecksilber hervor, und war durch das Phosphorsäureanhydrid bis zur Verwitterung getrocknet, so dass wohl anzunehmen ist, dass nicht freie Feuchtigkeit, sondern der Alaunkrystall leitete.

Es wurden ferner Versuche mit gefrorenen Substanzen angestellt. Was zunächst das Eis aus destillirtem Wasser betrifft, so zeigte es sich bald als ein sehr schlechter, bald als ein besserer Leiter. Dies darf nicht befremden, da Vf. genöthigt war, kleine Quantitäten Wasser schnell gefrieren zu lassen, und daher das Eis meistens sehr unregelmässig gebildet war. Sichere Resultate dürfte man am ersten erwarten, wenn man zwei Bleche ganz langsam in eine grössere Wassermenge einfrieren liesse. Dient ein Metallgefäss, in dem das Eis hergestellt ist, als die eine Elektrode, so kann man leicht grosse Widerstände erhalten, da es vorkommt, dass zwischen der Wand des Gefässes und dem Eise trennende Räume entstehen. Da destillirtes Wasser eine sehr schwache Salzlösung von unbestimmter Zusammensetzung ist, wurden auch Versuche mit stärkeren Lösungen von bestimmtem Charakter unternommen. Unter Anderem gab eine gefrorene sehr verdünnte Lösung von neutralem schwefels. Kali keine Leitung. Das Eis sah ungleichmässig aus, wie ein Gemenge von reinem Eis und Salz. Sichere Leitung dagegen gaben gefrorene Lösungen von Chlorblei, Barythydrat u. Kalkhydrat in destillirtem Wasser. Die beiden letzteren waren frei von Chlor. Besonders das Chlorbleieis leitet gut und hat ein eigenthümliches gleichmässiges Aussehen; doch war bei allen dreien der depolarisirende Strom deutlich nachweisbar. Der Gefrierpunkt dieser drei gesättigten Lösungen liegt oberhalb —1° und die Temperatur des Eises war —10° bis —15°. Das Eis wurde in Glascylindern gebildet, die luftdicht verschlossen wurden, und die Elektroden, zwei eingefrorene Platinbleche, waren 1—2 cm von einander entfernt.

Wollte man annehmen, dass nicht das Eis, sondern eine Spur ungefrorener Salzlösung von sehr niedrigem Gefrierpunkte geleitet hat, so würde sich die Abhängigkeit des Widerstandes von den erwähnten Beimischungen nicht wahrscheinlich erklären lassen. Hätte bei dem Gefrieren eine vollständige Trennung der gelösten Substanz von dem Wasser stattgefunden, so hätte man Theilchen derselben, eingeschlossen von reinem Eise, und dieses müsste dann die gute Leitung vermitteln, was nicht anzunehmen ist. Es ist also wahrscheinlich, dass in den leitenden gefrorenen Lösungen bestimmte feste Hydrate leiten. So könnte vielleicht mit Hülfe galvanischer Versuche entschieden werden, ob bei dem Gefrieren ein Salz vollständig ausgeschieden wird oder nicht. Für die Bildung solcher Hydrate bei dem Gefrieren spricht auch das Verhalten des Kupfervitriols: Concentrirte Lösung von Kupfervitriol, in einem Reagenzglase gefroren, giebt zunächst ein blaues Eis, in dem sich einzelne Büschel weisser Krystallnadeln finden. Allmälig überziehen diese die ganze Oberfläche des Eises; dasselbe wird dann auch im Innern entfärbt, und bildet schliesslich eine weisse porcellanähnliche Masse. Erwärmt man das Eis, so wird es sich ausdehnen, und fester an die Elektroden drücken, und kann dann besser leiten, ohne dass sich sein spec. Widerstand

zu ändern braucht. Aehnliches könnte auch bei den anderen festen Körpern stattfinden, so dass solche Versuche an sich keine sichere Einsicht gewähren. Exacte Widerstandsbestimmungen lassen sich bei der beschriebenen Anordnung der Versuche schwerlich ausführen, da man niemals weiss, durch welchen Bruchtheil der Elektrodenfläche der Strom wirklich übergeht. Besonders bei dem Eise sind die Verhältnisse ungünstig: Ein Theil der Elektroden wird fester einfrieren als ein anderer, und wird dann hauptsächlich die Leitung vermitteln: In einigen Fällen war der Strom stundenlang durch Eis gegangen, so dass an der positiven kupfernen Elektrode eine geringe Oxydation sichtbar war; aber nicht regelmässig vertheilt, sondern irgend eine Stelle war allein oxydirt. Doch selbst bei einem vollständig gleichmässigen nur mechanischen Anschlusse der Elektroden an die festen Elektrolyte dürfte man die für den Widerstand derselben erhaltenen Zahlen nicht unmittelbar mit denen der Flüssigkeiten vergleichen: Flüssigkeiten benetzen die Elektroden und adhäriren an ihnen, während ein Haften der Elektroden an den festen Körpern nur in einzelnen Fällen zu erreichen sein wird. Es wäre aber unberechtigt die Adhäsion der Elektrolyten an die Elektroden ohne weiteres als unwesentlich für die Elektrolyse anzusehen; vielmehr könnten dieser gerade Flächen, zwischen denen keine oder sehr geringe Molecularkräfte wirksam sind, einen besonders grossen Uebergangswiderstand leisten. Um daher für den Widerstand der festen Körper vergleichbare Zahlen zu erhalten, müsste man vielleicht den Strom zu ihnen durch Flüssigkeiten leiten, in denen sie unlöslich sind. Auf solche Versuche wurde hier nicht eingegangen, weil zunächst die elektrolytische Leitung durch feste Salze möglichst einfach und vor Einwänden gesichert festzustellen war. (Berl. Monatsber. 1877. 500.)

H. Landolt, Untersuchungen über *optisches Drehungsvermögen.* (Ann. Chem. **189.** 241.)

R. Anschütz und **G. Schultz,** Ueber einen einfachen *Apparat zur bequemen Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1800.)

3. Anorganische Chemie.

L. Cailletet, Ueber *flüssiges Stickoxyd.* Durch Compression von gasförmigem Stickoxyd in einer sehr starkwandigen Glasröhre auf 104 Atmosphären bei —11° beobachtete Vf. eine Condensation des Gases. Dasselbe bleibt bei +8° noch flüssig, wenn der Druck auf 270 Atmosphären gesteigert wird. — Als Vf. ferner *Methan* bei 7° auf 180 Atmosphären comprimirte und den Druck plötzlich verminderte, sah er reichliche Nebel entstehen. Dies veranlasst ihn zu der Hoffnung auch zur Condensation des Methans zu gelangen. (C. r. **85.** 1016.)

L. Cailletet, Ueber die *Verdichtung des Sauerstoffes und Kohlenoxydes.* Wenn man reinen Sauerstoff oder Kohlenoxyd in der Röhre des Apparates, welchen Vf. früher zur Condensation von Stickoxyd benutzt hat (s. vor. Notiz), auf —29° mittels schwefliger Säure abkühlt u. einem Drucke von 300 Atmosphären aussetzt, so behalten beide Gase noch ihren Zustand bei. Lässt man sie sich aber sehr rasch ausdehnen, wodurch nach der Formel von Poisson mindestens eine Temperaturerniedrigung um 200° erzeugt werden muss, so treten in dem Apparate sofort dicke Nebel auf, welche durch die Verflüssigung, vielleicht auch durch die Festwerdung des Sauerstoffes oder Kohlenoxydes erzeugt werden. Die Nebel treten bei Sauerstoff auch schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, wenn man dem zusammengepressten Gase Zeit lässt, die Wärme, die es durch die Compression in sich aufgenommen hat, wieder abzugeben. Vf. bewies dies am 16. Dec. 1877* im chemischen Laboratorium der Ecole Normale supérieure vor einer grösseren Anzahl Gelehrter und Professoren, unter welchen sich auch einige Mitglieder der Akademie befanden. Um zu wissen, ob der Sauerstoff und das Kohlenoxyd im flüssigen oder im gasförmigen Zustande in dem Nebel enthalten sind, würde eine optische Probe genügen. Eine solche ist indess leichter auszudenken als auszuführen wegen der Form und der Dicke der Glasröhre. Einige chemische Reactionen werden ferner genügen, um darzuthun, ob der Sauerstoff bei dieser Umwandlung in Ozon übergeht. — Wasserstoff konnte auf diese Weise selbst durch die rascheste Ausdehnung nicht verdichtet werden. (C. r. **85.** 1213.)

R. Pictet, Versuche zur *Verflüssigung des Sauerstoffes.* Der Apparat, mit welchem es dem Vf. gelang, den Sauerstoff wirklich bis zu einer Flüssigkeit zu verdichten, ist folgendermaassen eingerichtet. Zur Sauerstoffentwickelung dient eine sehr starke schmiedeeiserne Retorte, welche einen Druck von mehr wie 500 Atmosphären abhält. Dieselbe hat die Form einer Quecksilberflasche mit kurzem umgebogenen Halse, in welchem eine am anderen Ende geschlossene Glasröhre von 5 m Länge u. 14 mm äusserem, 3 mm innerem Durchmesser

*In einem vom 2. Dec. 1877 datirten Briefe an H. Sainte-Claire Deville, welchen letzterer versiegelt bei der Akademie in Paris niedergelegt hatte, findet sich die erste Mittheilung über die gelungene Verdichtung des Sauerstoffes und Kohlenoxydes, während die obigen Versuche erst 14 Tage später ausgeführt wurden.

dicht eingesetzt ist. Die Biegung des Retortenhalses ist mit einem Hahne versehen, der eine enge, nach aussen führende Oeffnung verschliesst. Das gläserne Rohr, in welchem sich der Sauerstoff verdichten soll, ist schwach abwärts geneigt und mit einem weiteren Kühlrohre umgeben, welches ähnlich wie ein Liebig'sches Kühlrohr zwei Ansatzröhren hat. Die eine führt von der obersten Stelle der oberen Wand, die andere von der untersten Stelle der unteren Wand ab, jene steht mit einer doppelten, sehr starkwandigen Luftpumpe in Verbindung, welche zu gleicher Zeit als Saug- und Druckpumpe wirken kann. Sie saugt die Dämpfe der die Abkühlung bewirkenden Flüssigkeit rasch ab, comprimirt sie und leitet sie durch das innere Rohr eines zweiten Kühlers, worin sie sich völlig wieder zu einer Flüssigkeit verdichten. Von hier aus endlich werden sie zurück in das erste Kühlrohr gedrückt. Die Umhüllung des eben erwähnten zweiten Kühlrohres ist ganz so eingerichtet wie die des ersten und ihr Zwischenraum steht ebenfalls durch zwei kräftige Druckpumpen mit einem dritten Kühler in Verbindung, welcher die Kühlflüssigkeit des zweiten Rohres völlig verdichtet und zurückführt. Dieser dritte Kühler ist mit kaltem Wasser, der zweite mit flüssiger schwefliger Säure und der erste mit flüssiger Kohlensäure gefüllt. Die Verdichtung der schwefligen Säure erfolgt durch einen Druck von $2^{3}/_{4}$ Atmosphären bei mittlerer Temperatur, die Verdampfung derselben im zweiten Kühlrohre durch das erzeugte Vacuum bei einer Temperatur von —65°. Die hierdurch und durch die Compression (5 Atmosphären) in dem ersten Luftpumpenpaare verdichtete Kohlensäure verdampft im ersten Kühlrohre bei einer Temperatur von —140°.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt und die Sauerstoffentwickelung aus chlors. Kali eingeleitet ist, lässt man die Pumpen arbeiten und nach mehrstündiger Thätigkeit derselben, welche durch eine Dampfmaschine von 15 Pferdekräften bewirkt wird, ist die Verdichtung des Sauerstoffgases vollendet. Der Druck in dem Verdichtungsrohre beträgt jetzt 320 Atmosphären. Man öffnet dann den Hahn in dem Halse der Retorte, worauf der Sauerstoff mit Heftigkeit entweicht. Durch die hierdurch bewirkte nochmalige beträchtliche Wärmeabsorption gelingt es einen Theil davon in eine Flüssigkeit zu verwandeln, welche beim Neigen des Apparates in Form eines kräftigen Strahles aus der Oeffnung hinausgeschleudert wird. Die Menge derselben lässt sich auf mehrere ccm abschätzen, denn sie füllte die gläserne Condensationsröhre zu etwa $^{1}/_{3}$ an. Die Ansammlung eines Theiles des flüssigen Sauerstoffs gelang nicht, weil die Austreibung desselben mit allzu grosser Heftigkeit erfolgte. Ein Stück glimmende Kohle, welches in den Strahl gehalten wurde, verbrannte mit einer unbeschreiblichen Lebhaftigkeit. Dieser Versuch wurde am 22. Dec. 1877 ausgeführt. (C. r. **85**. 1214.)

H. Sainte-Claire Deville, Jamin, Dumas, Regnault und **Berthelot** sprechen sich in der Sitzung der Pariser Akademie vom 24. Dec. 1877 dahin aus, dass die Versuche von Cailletet und Pictet, welche zu dem gleichen Resultate geführt haben, völlig unabhängig von einander ausgeführt wurden, dass aber auf Grund der vorliegenden Daten dem ersteren unbedingt die Priorität zuzuschreiben ist. (C. r. **85**. 1217 fg.)

Berthelot, Neue Beobachtungen über die Rolle, welche der *Druck bei den chemischen Erscheinungen* spielt. Vf. lenkt die Aufmerksamkeit besonders auf einen Umstand bei dem von Pictet ausgeführten Versuche zur Verdichtung des Sauerstoffs. Es ist jedenfalls nicht ohne Interesse zu sehen, dass die Zersetzung des chlorsauren Kalis in Sauerstoff und Chlorkalium — eine exothermische Reaction, welche nicht durch die umgekehrte Reaction begrenzt ist — durch einen Druck von 320 Atmosphären noch nicht aufgehalten wird. Es ist möglich, dass die Geschwindigkeit der Gasentwickelung und vielleicht auch die Temperatur, bei welcher sie stattfindet, eine Veränderung erleiden, aber die Reaction selbst hört nicht auf. (C. r. **85**. 1217.)

R. Pictet, Ueber die *Verdichtung der sogen. permanenten Gase.* In einem zweiten Briefe an Dumas vom 26. Dec. 1877 theilt Vf. die näheren Bedingungen mit, welche man einhalten muss, wenn die Verdichtung von Sauerstoff gelingen soll. Diese sind: absolute Reinheit des Gases, sehr bedeutender Druck, sehr bedeutende Temperaturerniedrigung und die Möglichkeit noch weiterer Wärmebindung bei so niedriger Temperatur, Vorhandensein einer grossen Verdichtungsfläche und Nutzbarmachung der raschen Ausdehnung des stark gepressten Gases auf gewöhnlichen Atmosphärendruck, wodurch schliesslich die Verflüssigung bewirkt wird. Wenn ein Gas auf 500—600 Atmosphären comprimirt und bis auf eine Temperatur von —100 oder 140° abgekühlt ist, so tritt bei der raschen Ausdehnung desselben auf Atmosphärendruck folgende Alternative ein: Entweder das Gas folgt dem Gesetze der Cohäsion, verflüssigt sich und tritt seine Condensationswärme dem nicht condensirten Theil des Gases ab, welches sich in Folge dessen ausdehnt und als Gas mit der Luft mischt; oder wenn das Gas nicht die Fähigkeit hat, sich zu condensiren, also ein wirklich permanentes ist, d. h. wenn seine Partikeln nicht dem allgemeinen Gesetze der Cohäsion folgen, so muss es, indem es sich auf den absoluten Nullpunkt abkühlt, zu Staub werden; eine Ausdehnung wäre dann unmöglich und die Wärmeabgabe eine absolute. Die Entscheidung dieser Frage ist durch die gelungene Condensation des Sauerstoffes im ersteren Sinne erfolgt. (C. r. **85**. 1220.)

K. Heumann, Zur Kenntniss des *Silberultramarins*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1888.)
J. Philipp macht hierzu eine Bemerkung. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2031.)
R. J. Friswell und **A. J. Greenaway**, Ueber *Thalliumplatincyanid*. (Ber. Chem. Ges. 10. 1858; C.-Bl. 1877. 738.)

4. Organische Chemie.

R. Anschütz, Ueber die *Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf zweiatomige zweibasische Säuren*. Vf. hat seine Versuche über eine neue Bildungsweise von Säureanhydriden (1877. 292) fortgesetzt und folgende neue Beobachtungen gemacht. Acetylchlorid ist auf verschiedene zweibasische Säuren, z. B. Isobernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure, Fumarsäure und Terephtalsäure, ohne alle Wirkung. Leicht dagegen wirkt es auf Camphersäure, welche dadurch in das bei 216—217° schmelzende Camphersäureanhydrid übergeführt wird. Auch andere Chloride einbasischer Säuren bewirken diese Reaction, welche nach den beiden allgemeinen Gleichungen:

$$\text{I. } R''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + R'COCl = R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + R'COOH + HCl$$

$$\text{II. } R''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}R'COCl\\R'COCl\end{matrix} = R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + \begin{matrix}R'CO\\R'CO\end{matrix}O + 2\,HCl$$

verläuft. Im ersteren Falle würde sich neben dem Anhydrid der zweibasischen Säure das Hydrat der einbasischen Säure, im zweiten das Anhydrid derselben bilden. So giebt Benzoylchlorid mit sublimirter Oxalsäure unter gleichmässiger Gasentwickelung ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid. Die Menge des letzteren betrug fast 80 p. c. der theoretischen Ausbeute. Die Reaction ist also zum grössten Theil nach der Gleichung II. verlaufen. — Auch ein zweibasisches Chlorid veranlasste Anhydridbildung. Vf. erhielt nämlich durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Bernsteinsäure fast reines Bernsteinsäureanhydrid. Diese Reaction ist bereits von Linnemann für einbasische Chloride (Acetylchlorid auf Essigsäure) ausgeführt und scheint überhaupt leichter einzutreten, als man bisher annahm. So erhielt Vf. aus Triacetylchlorür und Trichloressigsäure eine nicht unerhebliche Menge von Trichloressigsäureanhydrid. — Ferner wurden verschiedene einbasische und zweibasische Säuren (Benzoësäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure, Camphersäure, Diphensäure) durch Essigsäureanhydrid in die entsprechenden Anhydride umgewandelt. Die Reaction der zweibasischen Säuren ist folgende:

$$\text{III. } R''\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}R'CO\\R'CO\end{matrix}O = R''\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + 2\,R'COOH.$$

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibrombernsteinsäure dagegen wurden Acetylbromür, Essigsäure mit etwas Essigsäureanhydrid und Monobrommaleinsäureanhydrid erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1881.)

S. Cloëz, Ueber die *Natur der Kohlenwasserstoffe, welche durch Einwirkung von Säuren auf manganhaltiges Spiegeleisen* entstehen. Durch Behandlung von weichem Gusseisen, welches 0,04 chemisch gebundenen Kohlenstoff u. ungefähr 0,06 Mangan enthielt, mit verdünnter Salzsäure von 1,12 spec. Gew. erhielt Vf. gasförmige u. flüssige Kohlenwasserstoffe, Homologe des Aethylens, welche durch Brom absorbirbar sind u. sich leicht mit Salzsäure vereinigen lassen; ausserdem entstanden bei dieser Behandlung auch Methanverbindungen, welche in Schwefelsäure unlöslich sind und von derselben nicht angegriffen werden. Um die Chlorwasserstoffverbindungen zu vermeiden, ist es vortheilhaft, das Gusseisen nicht mit Salzsäure, sondern mit Schwefelsäure zu behandeln. Am besten verdünnt man 66gradige Schwefelsäure mit ihrem fünffachen Gewichte Wasser. Die Einwirkung derselben ist dann ganz regelmässig und man kann im Wasserbade gelinde erwärmen, ohne befürchten zu müssen, dass Säure mit bei der Destillation entweicht. In Arbeit wurden 200 kg Gusseisen genommen und man erhielt: 1. 640 g ölige, in den ersten Waschflaschen condensirte Kohlenwasserstoffe; 2. 2780 g gebromte Verbindungen aus der Aethylenreihe; 3. 532 g Methankohlenwasserstoffe, durch Schwefelsäure isolirt; 4. 3800 g festen Rückstand; 5. 408 g ölige Producte, welche aus dem unlöslichen Rückstande durch Alkohol extrahirt und aus dieser Lösung durch Wasser abgeschieden wurden. Vf. hat sich zunächst mit der Untersuchung der Methankohlenwasserstoffe beschäftigt, welche durch Decantation der Schwefelsäure abgeschieden, dann mit Wasser gewaschen, darauf mit geschmolzenem Kali in Berührung gebracht und zuletzt mit Natrium erhitzt wurden, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu beseitigen. Bei der fractionirten Destillation gingen die ersten Producte erst bei 155° über, worauf die Temperatur bald auf 160° stieg und hier eine Zeit lang stationär blieb. Was zwischen 160—170° überging, wurde besonders aufgefangen; ebenso das zwischen 175 und 190° Uebergehende, und so von 20 zu 20° bis 300°. Man wiederholt

die Fractionirung, vereinigt die Fractionen von gleicher Flüchtigkeit, und durch allmälige Fortsetzung dieses Verfahrens erhielt Vf. zuletzt 7 verschiedene Producte, deren jedes einen nahezu constanten Siedepunkt besass. Dieselben sind alle schon bekannt. Sie erscheinen identisch mit denen, welche Pelouze und Cahours aus dem Petroleum isolirt haben. Sie bilden die höchsten Glieder der Methanreihe, welche namentlich durch ihre Unlöslichkeit in rauchender Schwefelsäure und durch die Art, wie sie sich zu Chlor und Brom verhalten, charakterisirt sind. Der erste aus dem Gemenge abgeschiedene Kohlenwasserstoff ist das *Dekan*, $C_{30}H_{22}$, wahrscheinlich mit dem Diamyl, welches sich unter verschiedenen Umständen bildet, identisch. Der Siedepunkt liegt zwischen 155 und 160°; Dampfdichte 5,132 (ber. 5,001); spec. Gew. des flüssigen Oeles 0,760 bei 15°. Es verbindet sich nicht mit Brom in wässeriger Lösung; durch reines Brom aber wird es lebhaft angegriffen unter Entwickelung von Bromwasserstoff; auch Chlor verbindet sich damit und giebt Substitutionsproducte. — Ein zweites Product siedete bei 178—180° und ist das *Undekan*, $C_{32}H_{24}$. Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit; spec. Gew. 0,769, Dampfdichte 5,521, ist unangreifbar durch Schwefelsäure und giebt mit Brom und Chlor Substitutionsproducte. — *Duodekan*, $C_{34}H_{26}$; Siedep. 195—198°, spec. Gew. 0,782; angreifbar durch Chlor und Brom. — *Tridekan*, $C_{36}H_{28}$; Sdp. 215—220, spec. Gew. 0,793, Dampfdichte nicht bestimmt. — *Tetradekan*, $C_{38}H_{30}$, Siedept. 234—238°, spec. Gew. 0,812. — *Pentadekan*, $C_{40}H_{32}$, Siedep. 258°, spec. Gew. 0,830. — Endlich *Hexadekan*, $C_{42}H_{34}$, Sdp. 276—280°, spec. Gew. 0,850. Es wird durch rauchende Salpetersäure angegriffen, ohne ein bestimmtes krystallisirbares Product zu geben. Es folgt hieraus, dass mehrere der durch Einwirkung verdünnter Säuren auf weisses Gusseisen erhaltenen Producte identisch mit denen sind, welche im Erdboden vorkommen und unter dem Namen Petrole gewonnen werden. Diese Identität dient der Ansicht derjenigen Geologen zur Stütze, nach welchen das Petroleum mineralischen Ursprunges ist. (C. r. **85.** 1003.)

R. Anschütz, *Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleïnsäureanhydrid.* Hierbei entstehen durch Addition von Bromwasserstoff die beiden Dibrombernsteinsäuren nebeneinander und zwar je nach der Temperatur in verschiedenen Verhältnissen. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1885.)

Menschutkin, *Einfluss der Isomerie unter den Alkoholen und Säuren auf die Esterbildung.* Forts. (vgl. 1877. 771). (Ber. Chem. Ges. **10.** 1898.)

H. Klinger, Ueber *Thialdehyde.* II. (vgl. 1877. 147.) Weitere Mittheilungen über den Benzothialdehyd und Acetthialdehyd. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1877.)

C. Böttinger, Ueber *Acetylenharnstoff.* Durch Erwärmen von 1 Vol. Glyoxal mit 2 Vol. einer gesättigten Lösung von Harnstoff in 50 procent. Blausäure erhielt Vf. einen krystallinischen Körper von der Formel $C_4H_6N_4O_2$, und ein Körper von der gleichen Zusammensetzung konnte noch aus der Mutterlauge gewonnen werden. Der Körper löst sich allmälig in erwärmter Natronlauge, wobei Ammoniak entweicht. Die Lösung desselben in conc. Alkalien färbt sich beim Erhitzen roth. Als Zersetzungsproducte hat Vf. nur Kohlensäure und Ammoniak nachgewiesen. Der Körper zersetzt sich auch in höherer Temperatur und liefert ein flüssiges, beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrendes Sublimat, dessen Lösung schwach saure Eigenschaften besitzt. — Vorstehende Mittheilung ist durch die vor Kurzem (Ann Chem. **189.** 157; C.-Bl. 1877. 436) veröffentlichte Arbeit von Schiff veranlasst. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1923.)

T. Carnelly, Ueber die *Oxydation von Ditolyl.* Bei der Darstellung von Tolylphenyl erhielt Vf. eine gewisse Menge von flüssigem und festem Ditolyl als Nebenproduct. Durch Fractioniren konnte man daraus ein festes Ditolyl (Schmelzp. 121°C.) und zwei flüssige Ditolyle (Sdp. 275 und 285°) abscheiden. Diese Substanzen wurden durch Chromsäure u. Eisessig oxydirt. Das feste Ditolyl gab zuerst *Diparatolylphenylcarbonsäure*, $C_{12}H_{16}(CH_3)COOH$, als weisses, bei 244° unter Schwärzung schmelzendes Pulver, und dann *Diparadiphenyldicarbonsäure*, $C_{12}H_{16}(COOH)_2$. Die beiden flüssigen Ditolyle gaben bei der Oxydation identische Resultate: zuerst *Orthoparatolylphenylcarbonsäure*, $C_{12}H_{16}(CH_3)COOH$, als weisses, bei 176° schmelzendes Pulver, und zweitens *Orthoparadiphenylcarbonsäure*, $C_{12}H_{16}(COOH)_2$, als weisses, vor dem Schmelzen sublimirendes Pulver, und endlich noch Terephtalsäure. Diese Versuche zeigen, dass, wenn Natrium auf eine Mischung von Para- und Orthobromtoluol einwirkt, zwei isomere Ditolyle entstehen, nämlich die Dipara- und die Orthopara-Verbindung. Vf. giebt graphische Formeln über die Constitution und Relation der beiden Körper. (Chem. N. **36.** 211.)

R. Anschütz, Ueber den *Siedepunkt des Benzoësäureanhydrids.* Derselbe wird in den meisten Lehrbüchern als 310° angegeben. Vf. beobachtete ihn bei 347°, wenn das Quecksilber des Thermometers bei Weitem nicht ganz in Dampf, und bei 360°, wenn es ganz in Dampf gehüllt war. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1882.)

M. Jaffe, Ueber das *Verhalten der Benzoësäure im Organismus der Vögel.* Vor längerer Zeit hat Shepard constatirt, dass die Benzoësäure im Organismus der Vögel nicht in Hippursäure umgewandelt wird, sondern dass an deren Stelle zwei neue Körper, $C_{14}H_{14}O_4$ und $C_{14}H_9NO_3$ auftreten. Vf. bestätigt durch seine Untersuchungen die erste Angabe voll-

kommen. Er fand eine neue Säure, die offenbar mit der übereinstimmt, welcher SHEPARD die Formel $C_{14}H_9NO_2$ gegeben hat. Diese nennt er *Ornithursäure*. Ihre Zusammensetzung aber ist $C_{19}H_{20}N_2O_4$. Sie krystallisirt in sehr kleinen farblosen Nadeln ohne Krystallwasser, ist in Wasser, selbst in heissem, ausserordentlich schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich, leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heissem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten zu einem grossen Theile wieder ausscheidet. Schmelzp. 182° (uncorr.). Sie hat alle Eigenschaften einer schwachen Säure und giebt mit Alkalien und alkalischen Erden lösliche neutrale Salze. Beim Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler wird sie gelöst und beim Erkalten scheidet sich reine Benzoësäure aus, und zwar in einer Menge, welche ziemlich 2 Mol. Benzoësäure auf 1 Mol. Ornithursäure entspricht. In der salzsauren Lösung ist eine neue organische Base enthalten, über welche Vf. bis jetzt nur Folgendes mittheilen kann. Sie hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und einen etwas ätzenden Geschmack. Ihre Lösung reagirt stark alkalisch; in Wasser ist sie sehr zerfliesslich und auch in Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in Aether. An der Luft färbt sie sich allmälig roth. Sie löst Ag_2O und CuO mit Leichtigkeit, ohne damit krystallisirbare Verbindungen einzugehen. Dagegen bildet sie sowohl mit mineralischen Säuren wie auch mit organischen gut krystallisirte Verbindungen, deren Analyse für die Base selbst die Formel $C_5H_{12}N_2O_2$ ergab. Was ihre Constitution betrifft, so spricht er die Vermuthung aus, dass sie in die Reihe der Amidosäuren gehört. Da sie, wie die Constitution der Ornithursäure zeigt, 2 Mol. Benzoësäure unter H_2O-Austritt aufzunehmen vermag, so würde weiter folgen, dass sie 2 NH_2-Gruppen enthält, wofür auch die stark alkalische Reaction u. der Umstand zu sprechen scheinen, dass sie mit 1 basischen Säuren Salze bildet, welche mehr als 1 Mol. Säure enthalten. Sie wäre dann als *Diamidovaleriansäure*, $(C_5H_8[NH_2]_2O_2)$, zu bezeichnen, und die Ornithursäure würde eine der Hippursäure analoge Zusammensetzung haben:

$$C_{19}H_{20}N_2O_4 = 2(C_7H_6O_2) + C_5H_{12}N_2O_2 - 2H_2O.$$

Sie entsteht, indem 2 Mol. Benzoësäure mit 1 Mol. der Base unter Austritt von 2 Mol. Wasser sich vereinigen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1925.)

P. Griess, Ueber *o-Azobenzoësäure*. Diese Säure wurde zuerst von CLAUS (1873. 581) erwähnt, dann von dem Vf. bei seiner Untersuchung über die Reductionsproducte der Nitrobenzoësäure aufgefunden (1875. 84) und im Jahre darauf abermals von FITTICA erwähnt (1875. 357). Da die Angaben der genannten Chemiker von den Beobachtungen des Vfs. abweichen, so theilt er diese in der vorliegenden Arbeit mit. Die Darstellung der o-Azobenzoësäure geschieht in derselben Weise wie diejenige der m- und p-Azobenzoësäure, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine möglichst concentrirte Lösung von Orthonitrobenzoësäure in starker Natronlauge. Nimmt man die Lösungen zu verdünnt, so entwickelt sich Ammoniak und es findet Rückbildung von Benzoësäure statt. Zweckmässig ist es ferner auch etwas mehr Natriumamalgam zu verwenden, als der Theorie gemäss erforderlich ist, weil man sonst zu befürchten haben würde, die Azobenzoësäure gemischt zu erhalten mit etwas Oxyazobenzoësäure, deren Entfernung einigermaassen beschwerlich sein würde. Sollte bei einem solchen Ueberschusse von Natriumamalgam ein kleiner Theil der Azobenzoësäure eine weitere Reduction zu Hydroazobenzoësäure erleiden, so ist dieser Uebelstand von weniger Belang, da letztere Säure sich von der ersteren mit der grössten Leichtigkeit trennen lässt. Man verdünnt zu diesem Zwecke die nach beendigter Reaction erhaltene tiefgelbe Auflösung mit viel Wasser und setzt dann Essigsäure im Ueberschusse zu, wodurch die vorhandene Hydrazobenzoësäure sofort vollständig ausgefällt wird, nicht aber die Azobenzoësäure, da deren Lösungen in Gegenwart von viel essigsaurem Natron, wie es hier der Fall ist, durch Essigsäure keine Veränderung erleiden. Erst wenn man zu der filtrirten und zum Kochen erhitzten Lösung überschüssige Salzsäure fügt, wird auch die Azobenzoësäure als ein aus kleinen Nädelchen bestehender eigelber Niederschlag, und zwar so gut wie ganz vollkommen, ausgeschieden. Um sie vollständig rein zu erhalten, ist es in der Regel genügend, sie von der Mutterlauge zu befreien und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier einige Male mit Anwendung von etwas Thierkohle aus kochendem Weingeiste umzukrystallisiren. Verglichen mit ihren beiden Isomeren, der m- und p-Azobenzoësäure, ist dieselbe durch sehr schöne Eigenschaften ausgezeichnet, und namentlich gilt dieses auch von ihren Salzen, die zum Theil prachtvoll krystallisiren. Sie ist schon in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich und sehr leicht in heissem, woraus sie beim Abkühlen in haarfeinen dunkelgelben Nadeln anschiesst. Von Wasser wird sie selbst bei Siedehitze nur spurenweise aufgenommen, etwas leichter von Aether, aber gar nicht von Benzol. Sie zeigt eine stark saure Reaction und ertheilt Wolle und Seide eine schwach gelbliche Farbe. Im Haarröhrchen schmilzt sie bei 237°, jedoch unter theilweiser Zersetzung, zu einem rothbraunen Oele. Stärker erhitzt (am besten auf einem Sandbade in einer flachen Schale, über welche man einen langhalsigen Trichter gestülpt hat) verwandelt sie sich unter Bildung von nur wenig Kohle in einen neutralen Körper, der in hellgelben, bei 260° noch nicht schmelzenden Blättchen sublimirt. Die Analyse ergab $C_{14}H_{10}N_2O_4$. Das Bariumsalz krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, bedingt durch verschiedenen Wassergehalt: 9 Mol. und 2 Mol. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1868.)

A. Pinner und **Fr. Klein**, *Umwandlung der Nitrile in Imide.* 1. Mitth. Die Nitrile vereinigen sich unter geeigneten Bedingungen mit Alkoholen, mit Aldehyden und organischen Säuren zu eigenthümlichen Verbindungen. Die Vff. haben über diese Reaction eine ausgedehnte Untersuchung begonnen. In der vorliegenden Mittheilung beschreiben sie die Wirkung, welche Benzonitril, Isobutylalkohol und Chlorwasserstoff aufeinander ausüben. Die hierbei entstehende krystallinische Verbindung muss als das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Amids, $C_6H_5C(NH_2)Cl.OC_4H_9.HCl$, betrachtet werden. Beim Trocknen über Natronhydrat giebt dasselbe 1 Mol. HCl ab und wird zu $C_6H_5C(NH)OC_4H_9.HCl$. Die Entstehung dieser neuen Verbindung wäre demnach so aufzufassen, dass durch Austritt von HCl aus dem Amid das Benzimid entsteht. Die Vff. schlagen für diese Körperclasse, der diese Verbindung angehört, den Namen Imidoäther vor und bezeichnen letztere als das salzsaure Salz des *Benzimidoisobutyläthers*. Durch Einwirkung von Ammoniak wird daraus das salzsaure Salz des *Benzimidoamids*, $C_6H_5C(NH)(NH_2)HCl$, erhalten, welches ein gut krystallisirendes Platindoppelchlorid giebt. Ausserdem entsteht hierbei der freie *Benzimidobutyläther*, $C_6H_5C(NH)OC_4H_9$. Das Ammoniak zerlegt also das salzsaure Salz dieses Aethers und macht die Base frei; zugleich aber wird die Oxybutylgruppe OC_4H_9 in Form von Alkohol abgespalten und durch die Amidogruppe ersetzt. Das so entstandene Benzimidoamid ist aber eine stärkere Base als das Ammoniak, so dass es den Salmiak zersetzt. Daher erhält man neben dem freien Imidoäther trotz des überschüssigen Ammoniaks das salzsaure Salz des Imidoamids, $C_6H_5C(NH)OC_4H_9.HCl + NH_3 = C_6H_5C(NH)(NH_2).HCl + C_4H_9OH$. Die Vff. erwähnen schliesslich noch einige Versuche mit Acetonitril und Benzonitril, welche Verbindungen mit Wasser versetzt und mit Salzsäuregas behandelt wurden, um womöglich die den Amiden isomeren Verbindungen, $CH_3C(NH)(OH)$ und $C_6H_5C(NH)(OH)$, zu erhalten. Die Resultate waren aber negativ. Ferner theilen sie vorläufig mit, dass sie mit der Untersuchung auch anderer Reactionen, wie der Nitrile mit Aldehyden und Säuren, die der Blausäure und des Cyans, der Cyankohlensäure- und der Sulphocyansäureäther, endlich der Isonitrile und der Senföle mit Alkoholen beschäftigt sind und sprechen schliesslich die Vermuthung aus, dass die von Hübner und Schreiber (Ztschr. f. Chem. 1871. 714) dargestellte Verbindung $2CH_3CN + CCl_3CHO + H_2O$, ebenso wie die von Hepp u. Spiess beschriebenen Verbindungen von Form- und Acetaldehyd mit Acetnitril $2CH_3CN$ und 1 Mol. Aldehyd und H_2O (Ber. Chem. Ges. **9.** 1424; **10.** 1649) wahrscheinlich ebenfalls Imide von der Constitution $CH_3C(NH)O-CHOH_3-O$ sind. (Ber. Chem. Ges. **10.** 1889.)

Bruylants, Untersuchungen über das *Rainfarnöl*. Das Oel des Rainfarns ist leicht beweglich, gelblich, an der Luft und im Lichte leicht braun werdend, hat einen stark campherartigen Geruch und brennend bitteren Geschmack. Seine Dichte ist 0,923 bei 15°. Es beginnt bei 192° zu sieden und geht zum grössten Theile zwischen 194 und 207° über. Dann steigt das Thermometer allmälig auf 270—280° und in der Retorte hinterbleibt ein harziger Rückstand, der etwa den zehnten Theil des Oeles ausmacht. Trotz vieler Rectificationen ist es nicht gelungen, einen Körper von constantem Siedepunkte zu isoliren. Wenn man das Oel mit seinem gleichen Volum einer conc. Lösung von zweifachschwefligsaurem Natrium mischt und das doppelte Volum Alkohol zusetzt, so löst sich ein Theil des Oeles, ein anderer schwimmt in Form öliger Tröpfchen auf; bald entstehen innerhalb der Flüssigkeit Krystalle, und die öligen Tröpfchen erstarren zu perlmutterglänzenden Schüppchen, welche in der Flüssigkeit zu Boden sinken. Sobald die letzten Tropfen verschwunden sind, sammelt man die Krystalle und versetzt die filtrirte alkoholische Flüssigkeit mit ihrem zweifachen Volum Aether. Die Krystalle, die sich hierbei abscheiden, fügt man den zuvor erhaltenen hinzu. Man wäscht sie mit Alkoholäther, darauf mit absolutem Aether und trocknet zuletzt zwischen Fliesspapier bei 25—30°. Bei der Analyse ergaben die Krystalle die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}NaSO_3$. Vf. nennt die Verbindung *Tanacetylnatriumsulphit*. Sie bildet perlmutterglänzende, in Aether und Benzol unlösliche, in starkem Alkohol sehr wenig lösliche, in verdünntem Alkohol leicht lösliche Krystalle, zersetzt sich beim Sieden sowie auch schon durch blosse Einwirkung von Wasser unter Regeneration von Natriumdisulphit und Abscheidung der organischen Verbindung. Mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron erhitzt zersetzt sie sich gleichfalls und mit den Wasserdämpfen destillirt ein öliges Product über, welches über Chlorcalcium getrocknet bei 4° die Dichte 0,918 besitzt und bei 195—196° siedet. Diesem Producte kommt die Formel $C_{10}H_{16}O$ zu; es ist also isomer mit dem Laurineencampher und seinen Eigenschaften nach steht es den Gruppen der Terpene und des Camphers nahe. Vf. nennt es *Tanacetylhydrür*. Mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) verbindet es sich direct zu Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, welcher bei 205° bis 210° siedet, sich mit Chloracetyl unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure verbindet und einen bei 220° siedenden Essigäther giebt. Das Tanacetylhydrür verbindet sich unter heftiger Reaction mit Brom und weniger heftig mit Jod. Das Jod löst sich darin unter Entwickelung von Jodwasserstoff, wobei eine Verbindung entsteht, die bei 125° zu sieden beginnt. Das zwischen 125—130° übergehende Product ist ein Gemenge von Jodwasserstoff, Jod und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, welcher nach wiederholter Rectification bei 170° bis 175° siedet und identisch mit dem Cymol ist. Erhitzt man das Tanacetylhydrür bis nahe

zu seinem Siedepunkte und wirft ein Stück Natrium hinein, so entwickelt sich unter sehr lebhafter Reaction Wasserstoff und beim Erkalten erstarrt die Masse. Das Product wird durch Wasser zersetzt unter Entstehung von Natronhydrat und regenerirt Tanacetylhydrür. Behandelt man letzteres in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoff, so wird derselbe absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich schwach und siedet bei 200° unter Zersetzung. Eine Chlorbestimmung gab Zahlen für die Formel $C_{10}H_{16}OHCl$. In conc. Schwefelsäure löst sich das Tanacetylhydrür vollständig auf und bildet ein Product, welches mit Wasser destillirt Cymol giebt. Es entwickelt beim Erhitzen mit Phosphorpentasulphid reichliche Mengen weisser Dämpfe, welche widerlich mercaptanartig riechen, und beim Destilliren verdichtet sich ein Oel, welches über Kali getrocknet bei 175—176° siedet und das Moleculargewicht 130 und die Dichte 4,49 besitzt. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert dasselbe *p*-Toluylsäure und mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Terephtalsäure. Hieraus folgt, dass der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ in der That Cymol, d. h. Methylpropylbenzol ist. Das Tanacetylhydrür spaltet sich mit wasserfreier Phosphorsäure und giebt unter Abgabe von 1 Mol. Wasser ebenfalls Cymol. Durch Einwirkung von PCl_5 erhält man folgende Verbindungen: Tanacetyldichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, Monochlortanacetol, $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol, $C_{10}H_{14}$. Mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt es einen charakteristischen Silberspiegel. Hierdurch sowie durch sein sonstiges Verhalten charakterisirt sich das Tanacetylhydrür als ein Aldehyd. Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich das Tanacetylnatriumsulphit abgeschieden hatte, wurde mit Aether geschüttelt, dann die ätherische Lösung decantirt und der ölige Rückstand über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei 170° trat Sieden ein. Das Thermometer stieg dann rasch bis 200° und blieb dann eine Zeit lang zwischen 200° bis 205° stationär, um schliesslich bis 230° zu steigen. Durch wiederholte Rectification der vor 180° übergehenden Fraction konnte man ein zwischen 135—160° übergehendes Product abscheiden, welches die Dichte 5,00 und das Moleculargewicht 139 hatte. Dasselbe verbindet sich unter Wärmeentwickelung lebhaft mit Jod und giebt beim Erhitzen Jodwasserstoffsäure ab. Es reagirt energisch auf Schwefelsäure und Salpetersäure und ist ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$, also isomer mit dem Terpentinöl. (J. Pharm. Chim. [4] **28**. 393.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

L. Dieulafait, Ueber die *Borsäure*. Methoden zur Auffindung derselben; Borsäure in den Wässern der heutigen Meere und denen aus früheren geologischen Perioden; geologische Natur u. Ursprung der salzführenden sedimentären Schichten; Consequenzen hieraus in Bezug auf das Vorkommen der Borsäure; Anwendung auf die Mineralquellen; Borsäure in Toscana und anderen Gegenden ähnlicher Natur; Hypothesen über den Ursprung u. die Bildungsweise der Borsäure in Toscana; Erklärung des Vfs. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 318.)

Domeyko, Ueber die *Wismuthmineralien* von Bolivia, Peru und Chili: Bolivit, Bismuthin, Wismuthkupfersulphid, silberreiches Wismuthsulphid, Taznit, Wismuthoxychlorid oder Daubréit, Wismuthhydrat, gediegenes Wismuth und Tellurwismuth. (C. r. **85**. 977.)

7. Analytische Chemie.

W. v. Miller, *Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure*. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 76.)

F. v. Lepel, *Spectralanalytische Notiz bezüglich des Saftes der rothen Rübe*, welcher zur Weinfärbung benutzt wird. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1875.)

J. B. Hannay, Ueber eine *neue Manganreaction*. Wenn eine Lösung eines Manganoxydulsalzes unter Zusatz einiger Krystalle von chlors. Kali mit starker Salpetersäure erwärmt wird, so wird das ganze Metall als mangans. Manganoxydul gefällt. Ist ein Eisensalz zugegen, so entsteht ein Doppelmanganat von Eisen und Mangan: $2Fe_2(MnO_4)_3.MnO.MnO_2.12H_2O$. Andere Metalle scheinen unter gleichen Umständen nicht mit dem Mangan zugleich niedergeschlagen zu werden. Der Niederschlag ist in Salpetersäure u. Schwefels. unlöslich und wird durch kaustische Alkalien nicht angegriffen. Salzsäure wirkt darauf ein und reducirende Körper zersetzen ihn rasch. Schweflige Säure greift zuerst das Eisen an und scheidet Mangansuperoxyd ab. Schliesslich wird dieses unter Oxydation der schwefligen Säure zu schwefels. Manganoxydul gelöst: $Fe_2(MnO_4)_3 + 6SO_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 3MnSO_4$. Diese Reaction hat insofern Interesse, als sie zur Trennung des Eisens von Aluminium etc. benutzt werden kann. (Chem. N. **36**. 212.)

C. H. Wolff, Die *Bestimmung des Farbstoffgehaltes verschiedener Indigosorten* des Handels durch quantitative Spectralanalyse. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 65.)

G. Lunge und **F. Salathe,** Ueber die *Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1824.)

8. Technische Chemie.

H. A. Tappe, Der *Bergbau und der Mineralreichthum Algeriens.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **36**. 405.)

Kröncke's *Silberextraction.* (Pol. J. **226**. 401.)

Berthelot, *Zusammensetzung eines alten in einem zugeschmolzenen Gefässe enthaltenen Weines.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 413; C.-Bl. 1877. 458.)

C. Wurster, Zur Kenntniss der *Leimung des Papieres.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 1794.)

L. Müller, Der *Chlorkalk und dessen Anwendung zum Bleichen des Papierstoffes*, aus des Vfs. Werk: „Die Fabrication des Papieres", Berlin 1877. Jul. Springer. (Pol. Journ. **226**. 422.)

Fol, Ueber *Eisengerbung.* (Ind.-Bl. **14**. 409.)

Fol, *Kastanienholz und Kastanienholzextract als Gerbemittel.* (Ind.-Bl. **14**. 413.)

Ueber die thermische Bildung der isomeren Körper,

von

Berthelot.

Die Untersuchung der molecularen Veränderungen bei der Bildung der isomeren Körper ist eine Frage von hohem Interesse. Das Zeichen und die Grösse der hierbei geleisteten Arbeit lassen sich durch die Wärmemengen messen, welche im Augenblicke der Umwandlung abgegeben oder absorbirt werden. Diese Wärmemengen selbst lassen sich entweder direct bestimmen, wie bei der Umwandlung des unlöslichen Schwefels in löslichen amorphen und des letzteren in oktaëdrischen (1870. 321), sowie auch bei der Umwandlung des Amylens in Diamylen (1876. 191); oder sie werden auf indirectem Wege aus der bekannten Wärmetönung der Verbindungen bei ihrer Entstehung aus den Elementen oder auch aus denjenigen Wärmetönungen berechnet, welche auftreten, wenn zwei isomere Körper durch eine chemische Reaction auf einen identischen Endzustand gebracht werden, wie letzteres für das Ozon und den gewöhnlichen Sauerstoff (1876. 450), oder auch für das gewöhnliche und das unlösliche Chloral (1877. 617) geschehen konnte.

Seit mehreren Jahren hat Vf. eine grössere Zahl derartiger Wärmebestimmungen ausgeführt, um die isomeren Körper miteinander zu vergleichen. Er will hier auf diejenigen Untersuchungen, welche sich auf die allotropischen Umwandlungen z. B. des Schwefels und des Ozons beziehen, nicht näher eingehen u. auch die polymeren Aenderungen der Körper, deren Entstehung nach der Theorie, welche Vf. in seinen „Vorlesungen über die Isomerie" (S. 19. 38. 98) gegeben hat, im Allgemeinen mit einer Wärmeentwickelung verknüpft ist, nur kurz berühren. Dies wird auch durch folgende neuere Bestimmungen bestätigt:

Bildung des Diamylens (directer Versuch):

$2\,C_{10}H_{10} = C_{20}H_{20}$, alle Körper flüssig, entwickelt . . . . +11,3 Cal.

Bildung des Benzols (nach Untersuchungen, die noch nicht veröffentlicht sind):

$3\,C_4H_2 = C_{12}H_6$, alle Körper gasförmig, entwickelt . . . . +180 Cal.

„ Benzol flüssig „ . . . . +187,2 „

Bildung des unlöslichen Chlorals

$n\,C_4HCl_3O_2 = (C_4HCl_3O_2)_n$ entwickelt . . . . . +8,9 × n.

Zu gleicher Zeit nimmt die Dichte zu und die Flüssigkeit ab, was in der Regel bei der chemischen Verbindung der Fall ist.

Isomerie mit Aenderung der chemischen Function. — Hierher gehört z. B. die Umwandlung von Essigäther in Buttersäure. Vf. hat hierüber keine neueren Versuche ausgeführt und erinnert deshalb an einige, welche er in dem genannten

Werke (S. 89. 98 folg.) mitgetheilt hat. Dabei zeigte sich Folgendes. Jedes Mal, wenn sich eine secundäre Verbindung, d. h. eine solche, die sich leicht in zwei nähere Bestandtheile, aus denen sie entstanden ist, spaltet, in eine unitäre isomere Verbindung umwandelt (was bei der genannten isomeren Umwandlung des Essigäthers in Buttersäure durch Natrium der Fall ist), entwickelt sich Wärme:

$C_4H_4(C_4H_4O_4) = C_8H_8O_4$ entw. ungefähr . . . . +56 Cal.

Ebenso bei der Umwandlung von gewöhnlichem Aether in Butylalkohol:

$C_4H_4(C_4H_6O_2) = C_8H_8(H_2O_2)$ entw. ungefähr . . . +54 Cal.

Zugleich steigt der Siedepunkt und die Dichte nimmt zu in Folge der Aenderung der chemischen Function.

Man kann hier auch noch an die Resultate der auf die nitrirten Körper und die Salpetersäureäther bezüglichen Untersuchungen erinnern. Die ersteren kann man als unitäre, die letzteren als secundäre Verbindungen betrachten. Nach BERTHELOT's Untersuchungen entwickelt das Salpetersäuremonhydrat sehr verschiedene Wärmemengen, je nachdem es bei seiner Einwirkung auf einen organischen Körper ein Nitroderivat oder einen Salpetersäureäther bildet. In der That treten bei der Reaction

$$R + NO_6H = \begin{cases} (R—H)NO_4 + H_2O_2 & \text{Nitroverbindung} \\ (R—H_2O_2)\,NO_6H + H_2O_2 & \text{Salpetersäureäther,} \end{cases}$$

wenn alle Körper in reinem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, folgende Wärmetönungen auf.

Für den ersten Fall, d. h. bei der Entstehung von Nitroverbindungen:

Nitrobenzol	+36,6
Dinitrobenzol	+73,0 oder + 36,5×2
Chlornitrobenzol . . .	+36,4
Nitrobenzoësäure . . .	+36,4.

Man sieht hieraus, dass bei diesen Nitrirungen, wie überhaupt in der organischen Chemie, einer analogen Reaction auch eine analoge Wärmeentwickelung entspricht.

Für den zweiten Fall:

Salpetersäureäthyläther	+ 6,2
Trinitroglycerin (Salpetersäureglycerinäther) . .	+14,7 od. +14,9×3
Nitromannit (Salpetersäuremannitäther) . . .	+23,5 od. + 3,9×6

Diese Zahlen zeigen, dass ein weit grösserer Energieverlust bei der Bildung der Nitroderivate als der der Salpetersäureäther stattfindet, ein Umstand, welcher die grössere Stabilität der ersteren und andererseits die weit grösseren explosiven Eigenschaften der letzteren erklärt. Uebrigens hat die Entstehung der Nitrokörper auch eine grössere Erhöhung des Siedepunktes zur Folge als die der Salpetersäureäther. Das Nitrobenzol z. B. siedet um 140° höher als das Benzol, der Salpetersäureäthyläther nur um 8° höher als der Alkohol.

Ferner ist das Molecularvolumen des Nitrobenzols um 16 Einheiten höher als das des Benzols, während das Molecularvolumen des Salpetersäureäthers das des Alkohols um 23 Einheiten übersteigt, d. h. die Entstehung der Nitroverbindung ist von einer stärkeren Extraction begleitet als die des Salpetersäureäthers. Die Zunahme der Dichtigkeit und die Erhöhung des Siedepunktes erfolgen daher immer in demselben Sinne wie die Wärmetönung.

Es wäre von Interesse, mit Genauigkeit und auf directem Wege diese Regel an zwei isomeren Körpern prüfen zu können, welche von denselben Substanzen deriviren, z. B. am Nitrobenzylalkohol und am Salpetersäurebenzyläther. In Ermangelung an solchen Bestimmungen bezieht sich Vf. zunächst auf die Salpetrigsäureäther der fetten Reihe, z. B.

der Salpetrigsäureäthyläther, $C_4H_4(NO_4H)$, siedet bei 18°; seine Dichte ist 0.89 bei 4°,

das Nitroäthan, $C_4H_5(NO_4)$, siedet bei 113°; seine Dichte ist 1,058 bei 13°.

Diese Zahlen stimmen mit der Theorie überein, allein sie sind weniger entscheidend, weil die Generatoren nicht dieselben sind: der Salpetrigsäureäthyläther derivirt von Alkohol und salpetriger Säure, während das Nitroäthan theoretisch von dem Aethylenhydrür und der Salpetersäure derivirt.

Als allgemeines Resultat ergiebt sich, dass die nitrirten Körper und die isomeren Salpetersäureäther unter Entwickelung sehr ungleicher Wärmemengen entstehen: Die Umwandlung der genannten Aether in die entsprechenden Nitrokörper würde also eine Wärmemenge von etwa 30 Calorien entwickeln. Zu gleicher Zeit nimmt die Dichte zu und der Siedepunkt steigt. Vf. geht hiernach zur Betrachtung derjenigen isomeren Körper über, welche die gleiche chemische Function besitzen, und betrachtet zuerst den einfachsten Fall, nämlich die

Symmetrische Isomerie. — Hierher rechnet er die Isomerie der vier Weinsäuren: Rechts-, Linksweinsäure, inactive Weinsäure durch Compensation und absolute inactive Weinsäure; diese Isomerie ist besonders durch die krystallographischen Beziehungen und durch die Rotationserscheinungen der betreffenden Körper bemerkenswerth. Vf. hat darüber mit JUNGFLEISCH (1874. 268) verschiedene Versuche ausgeführt. Danach tritt bei der Bildung der krystallisirten Para-Weinsäure (inactive Weinsäure durch Compensation) aus krystallisirter Rechts- und Linksweinsäure folgende Wärmetönung auf:

$C_8H_6O_{12}$ Rechts + $C_8H_6O_{12}$ Links = $(C_8H_6O_{12})_2$	+4,41
also für 1 Mol. Para-Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$	+2,205

Befinden sich die Säuren im gelösten Zustande, so beobachtet man nur eine ausserordentlich geringe Wärmeentwickelung (vorausgesetzt, dass die Para-Weins. gelöst bleibt), nämlich +0,12 für 300 g Para-Weinsäure. Vf. hat mit JUNGFLEISCH überdies gezeigt, dass eine Mischung von Rechts- u. Linksweinsäurelösung identisch mit einer frisch bereiteten Para-Weinsäurelösung ist.

Bei ihrer Verbindung mit ein und derselben Base entwickeln die beiden activen Weinsäuren und die Para-Weinsäure nahezu die gleiche Wärmemenge, wenn die Lösungen hinreichend verdünnt sind. Die Wärmeentwickelung bei der Auflösung in Wasser ist ferner für die Rechts- und Linksweinsäure dieselbe, aber sie ist eine andere für die Traubensäure und die absolut inactive Weinsäure. In der That wurde gefunden bei der Auflösung von 150 Thln. Säure in 6000 Thln. Wasser bei 9,7°:

Linksweinsäure, $C_8H_6O_{12}$, absorbirt . . .	—3,278
Rechtsweinsäure „ . . .	—3,275
Traubensäure „ . . .	—5,420
Absolut inactive Weinsäure „ . . .	—5,240

Diese Zahlen deuten auf eine physikalische Verschiedenheit hin, aber sie genügen nicht zur Messung der Umwandlungswärme der verschiedenen Weinsäuren.

Isomerie durch Metamerie ohne wesentliche Aenderung der chemischen Function. — Diese Art von Isomerie kommt in der organischen Chemie am häufigsten vor, so dass bei den meisten Untersuchungen fast nur von ihr gesprochen wird. Vf. hat folgende Bestimmungen ausgeführt.

1. Messung der Wärmemengen, welche durch analoge Reactionen isomerer Körper entwickelt werden: Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure, isomere Butter- und Valeriansäuren, isomere Butter- und Valeriansäurechloride, isomere Propylaldehyde.

2. Messung der Wärmemengen, welche bei der Bildung isomerer Körper aus

ein und demselben Generator und bei der reciproken Metamorphose isomerer Körper auftreten: Isäthionsäure und Aethylschwefelsäure, normaler Propylalkohol und Isopropylalkohol, primärer Orthopropylaldehyd und secundärer Aldehyd (Aceton) etc.

Aus den hierbei erhaltenen Resultaten leitet Vf. einige allgemeine Schlussfolgerungen ab, welche sich auf die reciproke Umwandlung isomerer Körper von gleicher chemischer Function beziehen. Es wurde gefunden:

Aethylschwefelsäure, $C_4H_2(S_2H_2O_8)$ verdünnt + NaO verdünnt	+13,7
Isäthionsäure: derselbe Werth.	
Valeriansäure (aus Baldrian) bei 10^0 $C_{10}H_{10}O_4$ (1 Aeq. = 4 l) + NH_3 (1 Aeq. = 2 l)	+12,6
Valeriansäure aus Amylalkohol (1 Aeq. = 5 l) + NH_3 (1 Aeq. = 2 l)	+12,7

Louguinine hat unter etwas anderen Temperatur- und Concentrationsverhältnissen Resultate erhalten, die von denen des Vfs. etwas abweichen, aber doch untereinander vergleichbar sind:

Buttersäure verdünnt + KO verdünnt	+14,34
Isobuttersäure verdünnt + KO verdünnt	+14,34
Valeriansäure (aus Baldrian) verdünnt + KO verdünnt	+14,4
Valeriansäure (aus Amylalkohol) verdünnt + KO verdünnt	+14,6
Trimethylessigsäure verdünnt + KO verdünnt	+14,4.

Aus diesen Zahlen folgt, dass bei der Bildung von gelösten Salzen aus metameren Säuren unter Anwendung der gleichen Base auch nahezu die gleichen Mengen Wärme entwickelt werden. Louguinine hat ferner die Wärmemengen bestimmt, welche bei der Zersetzung verschiedener metamerer Chloride und Bromide durch Wasser unter Entstehung der entsprechenden Säuren entwickelt werden:

Buttersäurechlorid, gewöhnliches für $C_8H_7ClO_2$	+21,7
Isobuttersäurechlorid	+20,2
Valeriansäurechlorid (aus Baldrian) für $C_{10}H_9ClO_2$	+20,2
Valeriansäurechlorid (aus Amylalkohol)	+20,6
Butyrylbromid, gewöhnliches, für $C_8H_7BrO_3$	+22,4
Isobutyrylbromid	+22,7
Valeriansäurebromid (durch Oxydation) für $C_{10}H_9BrO_2$	+22,4
Valeriansäurebromid (aus Baldrian)	+22,7

Auch hier sind also die Wärmetönungen für isomere Körper sehr übereinstimmend und für die ganze Reihe der Bromide und Chloride nahezu die gleichen.

Bei der *Umwandlung der isomeren Propylalkohole in Aetherschwefelsäuren*, gelöst in einer grossen Menge von Wasser, beobachtete Vf. folgende Wärmetönungen:

$C_6H_6(H_2O_2)$ rein + $S_2O_3H_2$ rein + Wasser = $C_6H_6(S_2H_2O_8)$ verd. + Wasser.

Normaler Propylalkohol (60 g) entwickelt	+15,9
Isopropylalkohol (Aceton)	+17,1

Auch hier entwickeln sich also für beide isomeren Verbindungen nahezu dieselben Wärmemengen.

Auch über die *Bildung isomerer Aldehyde aus isomeren Alkoholen* hat Vf. Versuche angestellt. Er leitet aus seinen thermischen Bestimmungen über die Hydratation des Propylens und die Oxydation des Orthopropylaldehyds, verbunden mit den von Favre und Silbermann ausgeführten Messungen der Verbrennungswärme folgende Werthe für die Transformation der Alkohole in Aldehyde ab:

$C_6H_6(H_2O_2)$ Orthopropylalkohol + O_2 = $C_6H_6O_2$ (primärer Orthopropylaldehyd) + H_2O_2 entwickelt +56,6

$C_6H_6(H_2O_2)$ Isopropylalkohol + O_2 = $C_6H_6O_2$ (secundärer Isopropylaldehyd) + H_2O_2 entwickelt . . . . . +52.

Man sieht, dass auch bei derartigen Transformationen keine grossen Unterschiede in der Wärmeentwickelung auftreten.

Wärmeentwickelung bei der Bildung metamerer Körper aus denselben Generatoren durch reciproke Metamorphose.

a. *Bildung isomerer Säuren.* Es wurden die Wärmetönungen gemessen, welche bei der Bildung der Aethylschwefelsäure u. der Isäthionsäure aus Alkohol auftreten.

$C_4H_6O_2$ (reiner Alkohol) + $S_2O_8H_2$ (reine Schwefelsäure) + Wasser
= $C_4H_4(S_2O_8H_2)$ Aethylschwefelsäure verdünnt + H_2O_2 entwickelt +14,7
$C_4H_6O_2(S_2O_6)$ Isäthionsäure verdünnt + H_2O_2 entwickelt . . . . +16,0

Hieraus leitet sich für die Umwandlung der Aethylschwefelsäure in Isäthionsäure eine Wärmetönung von +1,3 Cal. ab, also ein verhältnissmässig geringer Werth.

Dieselbe Schlussfolgerung gilt auch für die Umwandlung der Aethylsulphate in Isäthionate, weil beide Säuren bei der Verbindung mit derselben Base nahezu die gleichen Wärmemengen entwickeln. Es muss hier daran erinnert werden, dass nach des Vfs. Messungen bei der Bildung der verdünnten Isäthionsäure aus Alkohol und wasserfreier Schwefelsäure nahezu dieselbe Wärmetönung (+36,4) auftritt, als bei der Bildung der Benzolsulphosäure (+34,7) und der Toluolsulphosäure (+35,9) aus wasserfreier Schwefelsäure und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Hiernach findet also auch bei der reciproken Umwandlung isomerer Säuren nur eine sehr geringe Wärmeentwickelung statt. Diese Schlussfolgerung lässt sich im Allgemeinen auf alle metameren Säuren ausdehnen, welche analoge physikalische Eigenschaften besitzen.

b. *Bildung isomerer Alkohole.* Vf. fand für die Umwandlung von Aethylen in primären Aethylalkohol:

C_4H_4 Gas + H_2O_2 flüssig = $C_4H_6O_2$ flüssig . . . . . +16,9

Bei der Umwandlung des Propylens in secundären Isopropylalkohol erhielt man:

C_6H_6 Gas + H_2O_2 flüssig = $C_6H_8O_2$ flüssig . . . . . +16,5

Die Bildung dieser beiden Alkohole durch Hydratation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe giebt also fast genau zur gleichen Wärmeentwickelung Anlass, und man darf diese Schlussfolgerung auch auf den Orthopropylalkohol ausdehnen. Es lässt sich übrigens dasselbe Resultat auch aus ganz abweichenden Thatsachen ableiten. Denn die Verbrennungswärme des Orthopropylalkoholes, berechnet aus der des Methyl- und Aethylalkoholes, kann gleich +476 angenommen werden; die Verbrennungswärme des Propylens, berechnet aus der des Aethylens und gasförmigen Amylens, würde gleich +492,5 sein. Hiernach wird die Verbrennungswärme des Isopropylalkohols +476, d. h. also identisch mit der des normalen Propylalkohols, und es folgt, dass die Bildung dieser beiden Alkohole aus denselben Composanten, Wasser und Propylen, auch die gleiche Wärmemenge entwickeln muss. Es ergiebt sich ferner hieraus, dass die Metamorphose eines primären Alkohols in den isomeren secundären nur eine sehr geringe, fast verschwindende Wärmemenge geben muss.

c. *Bildung isomerer Aldehyde.* Die Bildung der Propylaldehyde aus ein und derselben Substanz, nämlich Propylen, giebt auf Grund der von dem Vf. ausgeführten Messungen über die Oxydation des Orthopropylaldehyds:

C_6H_6 Gas + O_2 = $C_6H_6O_2$ flüssig (normaler Aldehyd) . . . . . +73

und nach den von Favre und Silbermann ausgeführten Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Acetons hat man

C_6H_6 Gas + O_2 = $C_6H_6O_2$ flüssig (Aceton) . . . . . +68,5

Auch diese Zahlen sind nicht sehr entfernt, und man wird auch hier den Satz aussprechen dürfen, dass die Umwandlung eines primären und normalen Aldehyds in den isomeren secundären Aldehyd nur eine sehr verschwindende Wärmemenge entwickelt.

Schliesslich fasst Vf. die Resultate seiner thermischen Untersuchungen über die Alkohole, Aldehyde, fetten Säuren, deren Salze, Chloride und Bromide, sowie über die Sulphosäuren in folgenden allgemeinen Satz zusammen:

Die isomeren Körper von gleicher chemischer Function entstehen aus ihren Elementen unter Entwickelung von nahezu der gleichen Wärmemenge; bei ihrer reciproken Umwandlung entwickeln sich auch nur sehr geringe Mengen Wärme; endlich gilt dasselbe auch für die Bildung ihrer isomeren Derivate.

Man wird dieses Resultat erklärlich finden, wenn man bedenkt, dass die Unterschiede in der molecularen Anordnung solcher Körper zu geringfügig sind, um grosse Differenzen in der zu ihrer Bildung nöthigen inneren Arbeit zu veranlassen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **25**. 529.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Kenntniss der Oxydation der Fette, von H. Schulz. Dass der thierische Organismus die Fette zur Verbrennung bringt, ist unzweifelhaft; völlig unbekannt aber die Bedingung dieser Oxydation, welche sich bei scheinbar niederer Temperatur in dem Leibe der Warm- u. Kaltblüter vollzieht. Es ist allerdings eine Thatsache, dass die verschiedenen Fettarten an der Luft bald in kürzerer, bald in längerer Zeit „ranzig" werden und eine Veränderung erleiden, welche in einer Spaltung und gleichzeitiger Oxydation dieser Fette besteht. Es war daher zu untersuchen, ob diese Veränderung blos durch Sauerstoffaufnahme bedingt ist, oder ob zu derselben noch andere Körper nothwendig sind.

Einen Beitrag zur Lösung dieser Frage liefert eine Untersuchung des Vf's., welche sich mit der Oxydation der Glyceride der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure beschäftigte und speciell die Temperatur feststellen sollte, bei welcher die Fette zu verbrennen anfangen, wenn bei Ausschluss von Fermenten die Oxydation zu Kohlensäure nicht eintritt.

Der Apparat zu diesen Versuchen bestand in einem U-förmig gekrümmten Rohre, das in ein Glycerinbad tauchte; beide Schenkel standen mit je einer Aetzbarytvorlage in Verbindung, von denen die eine mit einem Aspirator communicirte, während die andere mit einer Liebig'schen Kalivorlage und diese wieder mit einer langen, mit trockner Watte gefüllten Röhre verbunden war. Diese Röhre sollte die in den Apparat eintretende Luft von allen fremden Bestandtheilen filtriren, während die Kalivorlage die Kohlensäure absorbiren und die Barytvorlage die Reinheit der in den Apparat eintretenden Luft constatiren sollte. In die U-Röhre wurde reine, weisse, ausgekochte Wolle gebracht, welche dem flüssig eingeführten Fette eine möglichst grosse Berührungsfläche mit der durchstreichenden reinen Luft gewährte. Die hier in Folge der Berührung mit der Luft gebildete Kohlensäure wurde von der Barytlösung in der zweiten Vorlage zurückgehalten und konnte dann gemessen werden. Um das Fett von möglicher Weise beigemischten Fermenten zu reinigen, wurde dasselbe, unter Ausschluss der Barytvorlage zwischen U-Röhre und Aspirator, längere Zeit auf 110° erwärmt, während gereinigte Luft durch den Apparat strich, dann bis zur Zimmertemperatur abgekühlt und nun erst der Versuch begonnen.

Zuerst wurde die Temperatur des Glycerinbades auf 40° C. gehalten, während die Luft über das Fett strich; es erfolgte keine Kohlensäurebildung. Hierauf liess der Vf. die Temperatur langsam steigen und erhielt erst bei 116° die erste Andeutung einer leichten Trübung des Barytwassers, die bei weiter steigender Temperatur stetig zunahm. Ebenso wie das Rindsfett erst bei einer Temperatur über +100° zur Oxydation gelangte, liess sich auch Olivenöl und ebenso Mandelöl bis auf +100° erhitzen, ohne eine Spur von Kohlensäure abzugeben.

Dasselbe Resultat wurde erhalten, als statt der reinen atmosphärischen Luft Sauerstoff durch das Fett geleitet wurde; auch dann trat Oxydation erst bei Temperaturen über 100° auf. Endlich erwies sich Luft, welche umgekehrt nur 4 p. c. Sauerstoff enthielt, unwirksam bei Temperaturen unter 100°, während bei höheren Temperaturen über 114° die Barytvorlage getrübt wurde.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass bei gewöhnlicher Temperatur der Sauerstoff der Luft allein die Oxydation eines Fettes ins Werk zu setzen sich unfähig erweist, selbst wenn es im Zustande sehr feiner Vertheilung ist. Es bedarf vielmehr dazu noch der unterstützenden Gegenwart eines oder vielleicht auch mehrerer Fermente, die mit dem Sauerstoffe vereint entweder durch ihre

eigene Zersetzung auf das Fett einwirken, oder durch ihre blosse Anwesenheit dem Sauerstoffe als solchem die Möglichkeit gewähren, das Fett zu oxydiren.

Um darüber klar zu werden, ob vielleicht auch kleinste lebende Organismen beim Ranzigwerden des Fettes sich thätig beweisen, wurden zwei Kölbchen mit Oel bei Seite gestellt, von denen das eine offen, das andere sorgfältig verschlossen war; das Oel war vorher längere Zeit hindurch in den Kölbchen selbst auf 100° erhitzt worden, um alles in demselben etwa vorhandene Leben zu zerstören. Nach Ablauf von sieben Monaten wurden beide Proben aus dem Raume genommen, in dem sie sich befunden hatten, und wurden näher untersucht. Der Aufbewahrungsort des Oeles war ein Raum, in dem ausser altem Stroh u. sonstigem bei Seite gesetzten Materiale sich noch ein Kaninchenstall befand, also Gelegenheit genug zur Bildung und Entwickelung thierischer und pflanzlicher Fermentarten gegeben war. Zuerst wurden beide Oele mit Lackmuspapier geprüft; dasjenige, welches unverschlossen gestanden hatte, gab deutlich saure Reaction, war also ranzig geworden; das hingegen, welches von der äusseren Luft abgeschlossen gestanden hatte, liess blaues Lackmuspapier unverändert. Unter dem Mikroskope konnte in dem sauer reagirenden Oele selbst bei sehr starken Vergrösserungen Nichts entdeckt werden, was man für geformtes Fermentmaterial hätte ansprechen können. Dass aber, obwohl ein directer mikroskopischer Nachweis unmöglich war, Fermente beim Ranzigwerden eine grosse Rolle spielen müssen, ist trotzdem wohl nicht zu bezweifeln. Schliesslich muss noch angeführt werden, dass bei einer Temperatur von 150° der Oxydationsvorgang des Rindsfettes ein so energischer war, dass bei demselben eine in absoluter Dunkelheit deutlich wahrnehmbare bläuliche Lichterscheinung auftrat. (Pflüg. Arch. **15**. 398; Naturf. 1877. 365.)

Technische Notizen.

Der stärkste Dampfhammer der Welt. Zu den bisher unerreichten maschinellen Vorrichtungen, welche zur Darstellung grosser und homogener Stahlblöcke nöthig waren und die Qualität des Stahles mitbedingten, gehörte der grosse 1000 Ctr. schwere Dampfhammer in der Gussstahlhütte von F. Krupp in Essen. Mit einer Hubhöhe von $3^1/_2$ Mtr. u. einem Fallgewichte von 1000 Ctr. war man im Stande, Ingots bis zu 1000 Ctr. Gewicht zu schmieden. Nur der Dampfhammer auf den kaiserl. russischen Stahlwerken in Perm kam diesem Dampfhammer an Leistungsfähigkeit gleich. Jener Krupp'sche Dampfhammer hat nunmehr einen Rivalen in einem auf dem Etablissement „Le Creuzot" von Schneider und Co. errichteten gefunden. Dieser Dampfhammer hat einen Hub von $5^1/_2$ Mtr., ein Fallgewicht von 1400 Ctr. und schlägt auf einen Ambos aus Gusseisen von 17800 Ctr. Gewicht. Seit einigen Tagen ist dieser Coloss in Verwendung und werden von ihm mit Leichtigkeit Ingots bis zu 2400 Ctr. Gewicht abgeschmiedet. Der Dampfhammer zu Creuzot bildet den Mittelpunkt einer ganz neuen Stahlhütte. Um den Hammer herum sind zur Umschmelzung von 2400 Ctr. Rohmaterial vier Gasöfen grösster Dimension aufgestellt und werden diese durch hydraulische Krahne von entsprechender Leistungsfähigkeit bedient, während eigens construirte auf Schienen laufende Waggons die Stahlmassen unter den Hammer bringen. Diese so ausgerüstete Stahlhütte dürfte als die grösste jetzt auf der Erde bestehende zu bezeichnen sein. (Oesterr. Ztschr. **25**. 446.)

Gewinnung von schwefelsaurem Kalium aus Kieserit und Chlorkalium; von D. G. Borsche. (Deutsch. Pat.) Ein Gemisch von 5 bis 6 Aeq. Chlorkalium und 4 Aeq. Kieserit wird etwa 4 Mal mit wenig Wasser behandelt; als Rückstand bleibt fast reines Kaliumsulphat, Die letzten wenig Chlormagnesium haltenden Flüssigkeiten werden zum Auslaugen einer frischen Salzmischung benutzt. (Pol. J. **226**. 440.)

Thonerdehaltige Seife; von J. A. Kempf. (Deutsches Pat.) 10 Thle. kohlensäurefreie Natronlauge (spec. Gew. nicht angegeben) werden mit 15 Thln. Natronwasserglas (1,25 spec. Gew.), dann mit 15 Thln. Oelsäure und mit 20 Thln. Wasser gemischt, worauf man nochmals 10 Thle. Natronlauge zugiesst. Die gebildete gallertartige Masse wird nun mit 100 Thln. fetten Thones zusammengeknetet und dann zu Stücken geformt. Will man weiche Seife herstellen, so bleibt das Wasserglas fort. (Pol. J. **226**. 439.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 4. **Chemisches** 23. Januar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserum, von RICHARD MALY. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

M. M. P. Muir, Ueber den *Einfluss der Zeit und Masse bei gewissen chemischen Reactionen*, bei denen unlösliche Salze entstehen. (Chem. N. **36**. 229.)

Zd. H. Skraup, Zur Kenntniss der *Eisencyanverbindungen*. (Wien. Sitzungsber. II. Abth. **75**. 814; Ann. Chem. **189**. 368; C.-Bl. 1877. 434.)

4. Organische Chemie.

C. T. Kingzett, Untersuchungen über die *Cacaobutter*. 1. Theil. *Zwei neue Fettsäuren*. Die untersuchte Cacaobutter war hart, unvollkommen durchscheinend, gelblich, schmolz bei 30° C. und blieb nachher noch unterhalb 30° längere Zeit flüssig; sie enthielt keine flüchtige oder lösliche Fettsäure. Die Säuren wurden durch Verseifung und Zersetzung der Seife mittels verdünnter Schwefel- oder Salzsäure abgeschieden und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Fractioniren etc. gereinigt. Die ersten und letzten Fractionen entsprechen den Grenzen $C_{12}H_{24}O_2$ und $C_{64}H_{128}O_2$. Die erste dieser Formeln entspricht der Laurinsäure. Die Säure schmilzt aber bei 57,5°, und da die Laurinsäure bei 43° schmilzt, so muss jene ein Gemenge einer höheren und einer niederen Säure sein. Die höchste der bekannten Fettsäuren ist die Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$. Die neue Säure hat demnach ein bedeutend höheres Moleculargewicht. Einige Salze derselben wurden dargestellt. Die niedrigere Säure krystallisirt in weissen Blättchen oder langen Nadeln. Die höhere Säure, für welche Vf. den Namen *Theobrominsäure* vorschlägt, krystallisirt in Nadeln oder Körnern und schmilzt bei 72,2°. Bei höherer Temperatur destillirt sie anscheinend unverändert und ist im trocknen Zustande ziemlich elektrisch, eine Eigenschaft, durch welche auch ihr Silbersalz sehr ausgezeichnet ist. Im Ganzen enthält die Cacaobutter 20 p. c. Oleïnsäure. Die Angabe, dass die Cacaobutter zum grösseren Theile aus Stearinsäure bestehe, ist hiernach incorrect. (Chem. N. **36**. 229.)

H. Beckurts und **R. Otto**, Zur Kenntniss der *α-Monochlorakrylsäure aus α-Dichlorpropionsäure*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1948.)

Aug. Rücker, Zur Geschichte der *Methylcrotonsäure*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1954.)

E. Bourgoin, *Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure*. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 419; C.-Bl. 1877. 597.)

Ch. A. Bell und **E. Lapper**, Ueber die *trockne Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure*. Zuckersaures Ammonium wurde in einer Retorte im Paraffinbade erhitzt. Die Zersetzung begann bei 136° und verlief unter Entwickelung von Ammoniak, Kohlens. und Wasserdampf sehr schnell, als man auf 160° erhitzte. Ausserdem war nur noch *Pyrrol* entstanden:

$$C_6H_{10}O_8(NH_3)_2 = C_4H_5N + 2CO_2 + 4H_2O + NH_3.$$

Schleimsaures Ammonium liefert unter gleichen Umständen *Carbopyrrolamid*:

$$C_6H_{10}O_8(NH_3)_2 = C_4H_4N(CONH_2) + CO_2 + 5H_2O.$$

Da die Destillation von schleims. Aethylamin von der des schleimsauren Ammoniums abweichende Resultate gegeben hat (vergl. Bell, S. 3), so wurde die Einwirkung der Hitze auf Aethylaminsaccharat untersucht, doch bildete sich hier nur neben Aethylamincarbonat Aethylpyrrol in fast theoretischer Menge:

$$C_6H_{10}O_8(NH_2C_2H_5)_2 = C_4H_4N(C_2H_5) + 2CO_2 + NH_2C_2H_5 + 4H_2O.$$

Hierdurch ist eine Verschiedenartigkeit in dem Verhalten der Schleimsäure- u. der Zuckersäurederivate dargethan. Vf. sucht dieselbe durch die Stellung der Hydroxylgruppe zu erklären. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1961.)

C. Wolff, Ueber *Diallylacetessigester* und seine Derivate. Der von Zeidler dargestellte Allylacetessigester löst 1 At. Natrium unter Wasserstoffentwickelung direct zu *Natrallylacetessigester*:

$$2CH_3.CO.CH(C_3H_5)COOC_2H_5 + 2Na = CH_3.CO.CNa(C_3H_5).COOC_2H_5 + H_2.$$

Letzterer giebt mit Allyljodür oder Allylbromür unter Abscheidung des entsprechenden Haloidsalzes des Natriums *Diallylacetessigester*, $CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.COOC_2H_5$: Siedep. 239 bis 241°, spec. Gew. 0,948 bei 25° gegen Wasser von 17,5°. Dieser wiederum, mit Kalihydrat erhitzt, giebt einerseits *Diallylaceton* und andererseits *Diallylessigsäure*:

$$CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.COOC_2H_5 + 2HOK = CO(OK)_2 + HO.C_3H_5 + CH_3.CO.CH(C_3H_5)_2.$$
$$CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.COOC_2H_5 + 2HOK = CH_3.COOK. + CH(C_3H_5)_2.COOK + HOC_2H_5.$$

Das Keton ist eine angenehm riechende farblose Flüssigkeit (Sdp. 174—175°). Die Diallylessigsäure ist eine ölige Flüssigkeit; Sdp. 221—222°, spec. Gew. 0,9495 bei 25°. Dargestellt wurden das Kalium-, Barium-, Calcium- und Silbersalz. Die Säure wird durch $KMnO_4$ nur zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt. Ob sie durch gelinder wirkende Mittel Tricarballylsäure giebt, wird Vf. durch weitere Untersuchungen feststellen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1956.)

R. Nietzky, Zur *Darstellung der Chinone und Hydrochinone*. Die von dem Vf. zur Darstellung des Toluchinons angewandte Methode (1877. 421) lässt sich auch mit Vortheil zur Darstellung des Chinons anwenden. Wenn es sich aber um die Darstellung von Hydrochinon handelt, so verfährt man am besten in folgender Weise: 1 Thl. Anilin wird in 8 Thln. mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit $2^1/_2$ Thle. Kaliumdichromat in Form der kaltgesättigten Lösung allmälig hinzugefügt. Zu starke Erhitzung ist durch Abkühlen zu mässigen. Zu Anfang gesteht das Gemisch zu einem dicken, grünen Brei von Anilinschwarz. Nach und nach löst sich jedoch alles zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit. Man leitet einen Ueberschuss von schwefliger Säure ein, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des letzteren erhielt man das Hydrochinon in Gestalt einer schwach bräunlichen Krystallmasse. 30 g Anilin gaben 5,3 g, 50 g Anilin 8,2 g rohes Hydrochinon. Mit derselben Leichtigkeit lässt sich aus Orthotoluidin das Hydrotoluchinon erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1934.)

H. Wichelhaus, Ueber die *Formel des Chinhydrons*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1781.)

H. Schnapp, Ueber *Diäthyl-β-Oxybuttersäure*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1953.)

W. Meyeringh, Ueber einige maassanalytische Methoden zur *Bestimmung des Hydroxylamins* und einige neue *Doppelsalze desselben*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1940.)

O. Doebner, Ueber die *Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole*. Die weitere Untersuchung des Benzoylphenols (s. die folg. Notiz), welches Vf. und Stackmann durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol gewannen (1877. 147) ergab, dass nach Einführung eines Säureradicales in die Hydroxylgruppe des Phenols bei weiterer Einwirkung des Chlorids ein zweites Säureradical ziemlich glatt in den Kern des Phenols eintritt, unter Bildung des Aethers des Oxyketons. Vf. weist darauf hin, dass die Theorie die mannigfachsten Combinationen andeutet, deren Verwirklichung die Verallgemeinerung dieser Reaction in Aussicht stellt. Nicht nur werden die verschiedenen Phenole, sondern auch die Chloride von verschiedenen aromatischen und fetten Säuren zu den Synthesen von Oxyketonen zu verwenden sein. Nach dieser Richtung sollen die Untersuchungen fortgesetzt werden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1968.)

O. Doebner und **W. Stackmann,** Ueber *Benzoylphenol*. Durch weiter fortgesetzte Einwirkung von überschüssigem Benzotrichlorid auf Phenol mit Zinkoxyd (1877. 147) erhielten die Vff. fast ausschliesslich *Benzoylphenolbenzoat*, $C_6H_5CO.OC_6H_4.COC_6H_5$ (vgl. Merz und Gruca revic 1873. 787). Dasselbe Product wurde erhalten durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenolbenzoat mit Zinkoxyd. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern, aus Aether in grossen Tafeln, schmilzt bei 112,5°, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und zersetzt sich beim Erhitzen in Benzoylphenol u. Benzoësäure. — Das Benzoylphenol giebt ferner bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid *Benzoylphenolacetat*, $C_6H_5CO.C_6H_4O(COCH_3)$, wird durch Natriumamalgam zu *Benzhydrylphenol*, $C_6H_5.CH(OH)C_6H_4OH$, reducirt und spaltet sich beim Schmelzen mit Kali in Benzol und Paraoxybenzoësäure:

$$C_6H_5CO.C_6H_4OH + H_2O = C_6H_4(OH)COOH + C_6H_6.$$

(Ber. Chem. Ges. 10. 1969.)

P. J. Meyer, Ueber *substituirte Sulphohydantoine*: Phenyl- und Toluylsulphohydantoin. (Ber. Chem. Ges. 10. 1965.)

A. Livache, *Zusammensetzung der in den Früchten enthaltenen Gase.* (Ann. Chim. Phys. [5] 12. 423; C.-Bl. 1877. 643.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Timiriazeff, *Zersetzung der Kohlensäure im Sonnenspectrum in den Pflanzen.* (Ann. Chim. Phys. [5] 12. 355; C.-Bl. 1877. 534.)

Th. Schlösing und **A. Müntz,** Ueber die *Nitrification durch organisirte Fermente.* Die Vff. haben früher (1877. 247) eine Beobachtung mitgetheilt, nach welcher Chloroform die Nitrification aufhebt und hieraus haben sie die Schlussfolgerung gezogen, dass die natürliche Nitrification der stickstoffhaltigen Substanzen correlativ mit der Existenz gewisser Organismen ist. Diese Ansicht wurde durch das Ergebniss folgender Versuche bestätigt. Zuvörderst wurde die Einwirkung des Chloroforms auf verschiedene Ackererden studirt, von denen man wusste, dass sie ein grosses Nitrificationsvermögen besassen. Zwei Proben derselben wurden in geschlossene Gefässe gebracht, deren Luftinhalt man von 8 zu 8 Tagen erneuerte. Das eine Gefäss enthielt ein kleines Röhrchen mit Chloroform. Es wurde nachgewiesen, dass die Nitrification in der chloroformirten Erde aufhörte, während sie in der anderen in der gleichen Weise fortging. Das Chloroform wirkt also nicht blos auf Abfallwässer in der gedachten Weise ein, sondern auch auf poröses Erdreich, welches als der Nitrificator par excellence angesehen zu werden pflegt. Um zu sehen, ob Ackererde ihr Nitrificationsvermögen auch nach dem Erhitzen auf 100°, welche Temperatur für viele Organismen tödtlich ist, noch beibehält, wurden verschiedene Proben in Gefässen eingeschlossen und mehrere derselben eine Stunde im Oelbade erhitzt und dann alle in derselben Weise weiter behandelt. Die eingeschlossene Luft wurde durch andere Luft ersetzt, welche durch rothglühende Metallröhren geleitet war. Nach mehreren Wochen konnte man constatiren, dass alle erhitzten Erden ihr Nitrificationsvermögen verloren hatten, die anderen dagegen nicht. Bei diesen Versuchen wurde auch noch folgende Beobachtung gemacht. In den chloroformirten wie in den erhitzten Erden dauerte die Absorption des Sauerstoffs fort. Man könnte annehmen, dass in den erhitzten Erden noch lebende Organismen als Vermittler der Verbrennung vorhanden seien, welche einer Temperatur von 100° Widerstand geleistet hätten; dies aber ist für die chloroformirten Erden unzulässig. Man wird daher richtiger annehmen müssen, dass die Verbrennung sich nur unter dem Einflusse rein chemischer Kräfte vollzogen hat. Unter diesen Bedingungen aber wurde der Stickstoff der organischen Substanz nicht mit verbrannt, d. h. nicht in Salpetersäure umgewandelt; man fand vielmehr in der Erde einen Theil davon als Ammoniak wieder. Zahlreiche Analysen haben dieses Factum bestätigt. Die chemische Verbrennung ging also nicht bis zur Oxydation des organischen Stickstoffs. Um zu versuchen, ob eine auf 100° erhitzte Erde ihr Nitrificationsvermögen durch Aussaat wieder erlange, wurde ein Gemenge von Quarzsand und humussaurem Kalk in zwei Gefässe gebracht und beide eine Zeit lang auf 100° erhitzt. Hierauf versetzte man den Sand in dem einen Gefäss mit einigen Cubikcentimeter Wasser, in welchem man 1 g fruchtbarer Ackererde vertheilt hatte; das andere Gefäss blieb hiervon frei und die Luft beider wurde durch ausgeglühte Luft erneuert. Die erstgenannte Probe lieferte nach einiger Zeit eine reichliche Menge Salpetersäure, die andere keine Spur davon. — Man hat häufig die Porosität der Ackererde als eine der Bedingungen für die Nitrification angeführt. Eine solche Bedingung scheint aber für die Entwickelung niederer Organismen nicht durchaus nöthig, indem auch ohne dieselbe die Nitrification erreicht wurde. Grosse verticale Röhren wurden mit compacten Stücken dichten Kalksteines oder auch mit gewaschenen Rollkieseln gefüllt und täglich mit Abfallwasser oder einer gemischten Lösung von Zucker, schwefelsaurem Ammoniak, phosphors. und schwefels. Kali und Kalk versetzt. Diese Flüssigkeiten wurden vollständig nitrificirt. Sie enthielten nach ihrem Durchflusse durch die Röhren nicht mehr als $^1/_4$ mg Ammoniak im Liter, obgleich weder der Kalkstein noch die Kiesel porös waren. Ueber diesen Punkt wurden noch folgende entscheidende Versuche ausgeführt. Abfallwasser wurde in einem Ballon mit ungefähr 0,5 g kohlensaurem Kalke vermischt und ein Strom Luft hindurch geleitet, welche durch mit Glycerin befeuchtete Baumwolle filtrirt war. Nach einigen Wochen war alles Ammoniak verschwunden und dafür Salpetersäure aufgetreten. Der Versuch gelingt gleichwohl nicht immer. Denn die Abfallwässer enthalten viele Species niederer Organismen, zwischen denen ein Kampf ums Leben stattfindet, welcher nicht selten für das Salpeterferment ungünstig verläuft. Wenn indess die Abfallwässer vorher durch Alaun geklärt, filtrirt und dann mit etwas fruchtbarer Ackererde versetzt werden, so erhält man immer das obige Resultat. Ackererde, welche in Wasser durch einen Luftstrom in fortwährender Bewegung erhalten wird, nitrificirt sich vollständig, selbst wenn sie feingepulvert ist. Meerwasser verhält sich hier ebenso wie Flusswasser u. der Process verläuft im Lichte ganz

so wie in der Dunkelheit. Es scheint hiernach ausgemacht, dass die Porosität bei der Nitrification löslicher Substanzen keine Rolle spielt. Nach diesen Versuchen muss man annehmen, dass die Nitrification im Boden durch Chloroform und durch Erhitzen auf 100° unterdrückt wird, wenn man in letzterem Falle dafür sorgt, dass kein atmosphärischer Staub hinzutritt; sie lässt sich aber wieder beleben, wenn man eine geringe Menge eines in Nitrification begriffenen Erdreichs hinzusetzt. Es würde hiernach noch übrig bleiben, das Salpeterferment aufzufinden, was indess angesichts der ausserordentlichen Kleinheit dieser Organismen sehr schwierig erscheint. (C. r. **85.** 1018.)

H. Meyer und **M. Jaffe**, Ueber die *Entstehung der Harnsäure im Organismus der Vögel.* (Ber. Chem. Ges. **10.** 1930.)

Cl. Bernard, Mechanismus der *Zuckerbildung in der Leber.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 391; C.-Bl. 1877. 679.)

H. Hager, *Darstellung von Bromwasserstoffsäure.* In eine Gasentwickelungsflasche giebt man 100 Thle. krystallisirtes Natronhyposulphit, 50 Thle. Brom und 10 Thle. Wasser und leitet das sich entwickelnde Gas in die obere Schicht von 140 Thln. destillirtem Wasser. Die Gasentwickelung wird, wenn sie träge wird, durch gelinde Erwärmung unterstützt. Ausbeute 185—190 Thle. flüssige Säure. Wird an einem kühlen Orte, vor Licht geschützt, in der Reihe der starkwirkenden Arzneikörper aufbewahrt. Spec. Gew. 1,204. Sie wird von englischen und nordamerikanischen Aerzten warm empfohlen und zwar bei Leiden des Nervensystems an Stelle des Kaliumbromids, indem sie die lästigen Nebenwirkungen desselben nicht erzeugen soll. Woakes gebrauchte sie (5—6 Tropfen in Wasser, vierstündlich) gegen das Ohrensausen, wie solches bei Chiningebrauch bei einigen Personen einzutreten pflegt, aber auch bei Ohrensausen in Folge wirklicher Affection des Gehörganges. Ferner soll sie sehr wirksam sein bei Krampfhusten, bei Erbrechen Schwangerer, bei dyspeptischen Zuständen sogar die Salzsäure übertreffen. Die Säure, welche die englischen und nordamerikanischen Aerzte anwenden, ist eine weit verdünntere als die oben angegebene und zwar 1 Thl. der oben angegebenen mit 2 Thln. destillirtem Wasser verdünnt. Die oben bemerkte Dosis von 5—6 Tropfen bezieht sich auf die concentrirte Säure. Der verdünnten Salzsäure der Ph. Germ. entsprechend wäre für uns in Deutschland eine Säure mit 12,5 p. c. Bromwasserstoff zu acceptiren, jene oben erwähnte conc. Säure also mit einem gleichen Gewichte Wasser zu verdünnen. Für den Nothfall eine 12,5proc. Säure ex tempore darzustellen, würde folgende Vorschrift genügen müssen. Rp. Kalii bromati 10,0. Solve in Aquae destillatae 70,0. Tum adde Acidi tartarici pulverati 12,5 et agita per aliquot momenta. Deinde sepone per horam unam loco frigidiore et per lanam vitream decanthando funde. — Das Filtrat lässt sich nur bis zu 14 Tagen aufbewahren. (Pharm. Centralh. **18.** 361.)

H. Hager, Ueber das *Tereben.* Tereben ist an einigen Orten an Stelle des Thymols, der Carbolsäure und Salicylsäure als Wundverbandmittel versucht worden und dürfte es bald in den Arzneischatz eingeführt werden. — *Darstellung.* 1000 Thle. französisches Terpentinöl werden in eine Retorte gegeben und diese in eiskaltes Wasser gestellt. Nun werden mittels eines engen Trichters in das Terpentinöl tropfenweise und unter sanftem Agitiren 50 Thle. conc. Schwefelsäure eingetragen. Die Retorte wird in ein Sand- oder Oelbad eingelegt und erhitzt, wobei eine über 210° C. hinausgehende Temperatur möglichst zu vermeiden ist. Die Destillation wird so lange unter der erwähnten Temperatur fortgesetzt, als Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat enthält noch unzersetztes Terpentinöl. Man versetzt es daher wiederum in der angegebenen Weise mit $^1/_{30}$ seines Gewichtes conc. Schwefelsäure und destillirt aufs Neue, wobei ebenfalls eine Ueberschreitung einer Temperatur von 210° zu vermeiden ist. Das zweite Destillat wird mit Natroncarbonatlösung durchschüttelt, nach dem Absetzen decantirt und rectificirt. Das Rectificat ist für die therapeutische Verwendung genügend rein. Zur Darstellung eines reinen u. optisch völlig unwirksamen Terebens müsste auch noch eine dritte Destillation mit Schwefelsäure vorgenommen werden. — *Eigenschaften.* Das Tereben ist eine farblose klare, einem ätherischen Oele ähnliche, nach Thymian riechende Flüssigkeit von 0,860 spec. Gew. und einem Siedepunkte von 156° C. Vom Terebenthen unterscheidet es sich nur durch seine Indifferenz gegen den polarisirten Lichtstrahl. (Pharm. Centralh. **18.** 369.)

A. Stutzer, Ueber *Beziehungen zwischen der chemischen Constitution gewisser organischer Verbindungen und ihrer physiologischen Bedeutung für die Pflanze.* Indem wir auf die Einzelheiten dieser umfangreichen Untersuchung verweisen, beschränken wir uns auf die Angabe der wichtigsten Resultate. Vf. wollte zunächst die Frage beantworten: Welche organischen Verbindungen von verschiedener chemischer Constitution sind fähig, der Pflanzenzelle in der Weise als Kohlenstoffnahrung zu dienen, dass sie hieraus direct (ohne Rückbildung zu Kohlensäure) Kohlehydrate und überhaupt Baustoffe des Pflanzenkörpers bilden kann? — Diese Aufgabe konnte noch nicht vollständig gelöst, aber durch die bisherigen Versuche eine entschiedene Abhängigkeit zwischen der chemischen Constitution gewisser organischer Verbindungen und ihrer physiologischen Wirkung constatirt werden. Die Fähigkeit organischer Stoffe, den Pflanzen direct als Kohlenstoffnahrung zu dienen, wird theilweise durch die molekulare Structur bedingt, ausserdem sind dabei selbstredend

noch andere Factoren (z. B. Löslichkeit der betreffenden Verbindungen im Zellsafte etc.) maassgebend. Bei Auswahl der zu den Versuchen benutzten Kohlenstoffverbindungen wurde allein auf ihre chemische Constitution Rücksicht genommen. Solche Verbindungen wurden vorläufig unbeachtet gelassen, von denen mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusetzen war, dass sie zur Ernährung von Pflanzen untauglich sein würden, z. B.: die Kohlenwasserstoffe der sogen. Fettreihe. Bekannt sind die schädlichen Wirkungen des Leuchtgases, also eines Gemenges verschiedener Kohlenwasserstoffe auf die Vegetation; auch werden die in den Pflanzen vorkommenden Kohlenwasserstoffe, Terpene, paraffinartige Körper, allgemein als Endproducte des vegetabilischen Stoffwechsels betrachtet und für unfähig gehalten, an der Neubildung von Pflanzenstoffen wesentlichen Antheil zu nehmen. Ferner glaubte Vf., reine Benzolverbindungen (d. h. solche, die nicht, wie die Hippursäure, zugleich Verbindungen der sogen. Fettreihe enthalten) bei den Untersuchungen ausschliessen zu müssen. Auch diese können nicht zur Ernährung der Pflanzen dienen. Er erinnert an die Wirkungen von Benzol, Phenol, Salicylsäure, Benzoësäure. — Es blieben somit vorzugsweise CHO-Verbindungen der Fettreihe zu den Versuchen übrig. Von diesen wurden einer Prüfung unterworfen:

1. Die Carboxylgruppe (COOH), wie sie in der Ameisensäure in reinster Form vorkommt. Dieselbe ist unfähig, der Pflanzenzelle direct als Kohlenstoffnahrung zu dienen. — Dies Resultat widerspricht der von Liebig und Rochleder vertretenen Ansicht, wonach die Oxalsäure ein Uebergangsglied der atmosphärischen Kohlensäure zu den Kohlehydraten sein soll. Vf. glaubt im Gegentheile annehmen zu müssen, dass die Oxalsäure nur dann in den Ernährungsprocess chlorophyllhaltiger Pflanzen wieder eintreten kann, nachdem sie zuvor zu Kohlensäure oxydirt ist. Von chlorophyllfreien Zellen wird die Oxalsäure und Ameisensäure, ebenso wie die Kohlensäure, nicht assimilirt.

2. Von carboxylirten Kohlenwasserstoffen (C_xH_yCOOH) sind einige Verbindungen (Essigsäure, Bernsteinsäure) fähig, von der Pflanzenzelle direct zu Baustoffen verwendet zu werden; die höheren Glieder (Buttersäure, Valeriansäure) können dagegen nicht als Kohlenstoffquelle dienen. Der Grund dieser Verschiedenheit ist, wie Vf. näher erörtert hat, nicht auf eine abweichende chemische Constitution, sondern auf calorische Verhältnisse zurückzuführen.

3. Von hydroxylirten Kohlenwasserstoffen (C_xH_y.OH) sind ausser zuckerartigen Stoffen auch Aethylalkohol und Glycerin direct zur Ernährung der Pflanzenzelle geeignet, Amylalkohol dagegen nicht, und wird diese Erscheinung vielleicht durch ähnliche Ursachen bedingt, wie die Nichtassimilation der Valeriansäure und Buttersäure.

4. Carboxylirte, hydroxylirte Kohlenwasserstoffe (C_xH_y.OH.COOH). Milchsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Glycerinsäure sind ausgezeichnete directe Nährstoffe.

5. Kohlenoxyd und Aldehyd erwiesen sich beide unfähig, die Pflanzen mit Kohlenstoff zu versorgen. — Für beide Verbindungen nimmt man an, dass das O-Atom mit C_1 doppelt verbunden ist, eine Erscheinung, die ausser vom Vf. vorläufig noch nicht untersuchten Ketonen theilweise auch in der Carboxylgruppe hervortritt.

Es scheint die Annahme nahe zu liegen, dass die analoge physiologische Wirkuug dieser Verbindungen auf eine gleiche Ursache (doppelte Bindung von C_1 mit O_1) zurückzuführen ist, doch möchte es sich empfehlen, hierüber noch weitere Untersuchungen anzustellen und zu untersuchen, ob diese Doppelbindung nicht durch weitere chemische Processe in der chlorophyllfreien Zelle wieder aufgehoben werden kann. Andererseits wäre diese Verknüpfungsart als der erste Schritt zur Bildung von Kohlensäure des Endproductes organischer Verbindungen zu betrachten. (Landw. Versuchs-Stationen **21**. 93.)

J. Böhm, Ueber *Stärkebildung in den verdunkelten Blatttheilen der Feuerbohne.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 1804.)

7. Analytische Chemie.

G. C. Wittstein, Zur *Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes in Mineralwässern.* Wenn beide Gase nicht an der Quelle bestimmt werden, sondern das Wasser in Flaschen verschlossen dem Analytiker überliefert wird, so entsteht bei der Oeffnung des Korkes ein Verlust. Diesen vermeidet Vf. durch folgenden Kunstgriff. Vorbedingung ist, dass die Flasche nicht bis unter den Kork gefüllt sein darf, sondern noch einen Luftraum von etwa 30 ccm enthält. Man schneidet mit einem scharfen Messer den Kork soweit aus, dass nur noch ein kleiner Theil unten übrig bleibt, giesst auf denselben von dem bereit gehaltenen Reagens bis fast an den Rand des Flaschenhalses, stösst dann den Kork mit einem Glasstabe in die Flasche, lässt sogleich noch den Rest des Reagens nachfliessen und verschliesst die Flasche rasch. Für eine $^3/_4$ bis 1 l haltende Flasche des Mineralwassers verwendet Vf. als Reagens zur Bindung der Kohlensäure eine Lösung von 8.0 g Bariumchlorid in 20 g Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. und zur Bindung des Schwefelwasserstoffs eine Lösung von 1,0 g Kupferoxyd in 10 g Chlorwasserstoffsäure von 1,20 spec. Gew., welche vorher noch mit 20,0 g Wasser verdünnt worden ist. Die Bestimmung der

beiden Gase geschieht dann nach bekannten Methoden. (Z. d. allg. öst. Ap.-V. 1877; Pharm. Centralh. **18**. 395.)

P. Haubst, *Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in Wässern.* 100 ccm Wasser werden mit überschüssigem Barytwasser versetzt und dann mit Kohlensäure gesättigt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat, welches jetzt die Alkalien als Carbonate enthält, wird mit Zehntel-Normalschwefelsäure titrirt. Der Verbrauch entspricht genau derjenigen Menge, welche ursprünglich mit dem Kali oder Natron verbunden war; denn Kalk und Magnesia können nicht mehr zugegen sein, weil sie durch die Kohlensäure als Carbonate niedergeschlagen sind. Darauf macht man eine zweite Probe mit der gleichen Wassermenge, welche man mit kohlens. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Nachdem man einige Minuten lang bis zum Sieden erhitzt hat, wird filtrirt und ausgewaschen. Alle Schwefelsäure, die in dem Wasser vorhanden war, ist jetzt an Kali u. Natron gebunden, da Kalk u. Magnesia durch das Natriumcarbonat niedergeschlagen und abfiltrirt worden sind. Man titrirt abermals mit Zehntel-Normalschwefelsäure. Zieht man die erste Menge von der zweiten ab, so ergiebt der Rest die Menge Schwefelsäure, welche mit Kalk und Magnesia verbunden war. (Chem. N. **36**. 227.)

F. Kopfer, Das *Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen* (Ztschr. anal. Chem. **17**. 1); auch mit historischer Einleitung als Separatausgabe erschienen unter dem Titel: *Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der organischen Substanzen.* Wiesbaden 1877.)

H. Weidel und **M. v. Schmidt**, Ueber eine Modification der Sauer'schen *Schwefelbestimmungsmethode.* (Wien. Sitzungsb. II. Abth. **75**. 825; C.-Bl. 1877. 519.)

E. Busse, Ueber die *Analyse der Reichs-Nickel- und Bronzemünzen.* (Ztschr. anal. Chem. **17**. 53.)

H. Vohl, Ueber die *Werthbestimmung des Speiseessigs und Essigsprits.* Beschreibung der Methode und des dazu nöthigen Apparates. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1807.)

L. Fredericq, Ueber die *Bestimmung der Kohlensäure im Blutserum.* Gegen die Bestimmungen der Kohlensäure im Serum, welche vom Vf. in der üblichen Weise unter Zusatz von Phosphorsäure ausgeführt wurden, haben Mathieu und Urbain eingewendet, dass man bei Anwendung von Phosphorsäure nicht allein die freie Kohlensäure, sondern auch die an Natron gebundene erhalte. Vf. weist nun darauf hin, dass man beim Evacuiren von Blut gleichfalls alle Kohlensäure erhält, da, wie allgemein zugegeben, die Blutkörperchen ganz ebenso wirken, wie eine zugefügte Säure. Will man also den Kohlensäuregehalt von Blut und Serum vergleichen, so muss man zu dem Serum Säuren zusetzen, oder eine Quantität vorher entgasten Blutkörperchenbrei. Der Effect ist in beiden Fällen derselbe. (C. r. **85**. 79; Med. C.-Bl. **15**. 812.)

8. Technische Chemie.

M. Reimann, Die *Rolle der Schwefelmilch in der Färberei.* Anilingrün wird von der Wolle nicht direct fixirt. Vf. hat durch Versuche festgestellt, dass präcipitirter Schwefel (durch Versetzen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Salzsäure) von der Wolle angezogen wird und dass so präparirte Wolle nachher den Farbstoff zu fixiren vermag. Der Schwefel spielt hier die Rolle eines porösen Körpers, welche bekanntlich die Fähigkeit haben, sich in Faserstoffen niederzuschlagen und diese dann zur Aufnahme substantiver Farbstoffe zu befähigen. Ein Wollensträhn wurde in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron in 1 l Wasser und 1 g Salzsäure auf 70° erhitzt, worauf sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit klärte und die Wolle eine blassgelbe Färbung annahm. Der so präparirte Strähn wurde in ein Bad aus Anilingrün gebracht und färbte sich darin, während ein anderer zur Vergleichung hineingelegter, nicht in Schwefelmilch angesottener Strähn ungefärbt blieb. Man kann die geschwefelte Wolle mit Schwefelkohlenstoff behandeln, ohne dass sie ihre Eigenschaften den Farbstoff zu fixiren verliert. Wird dagegen die angesottene Wolle abwechselnd mit verdünnter Kalilauge und Salzsäure behandelt, um ihr den Schwefel und zuletzt auch das Alkali wieder völlig zu entziehen, so tritt eine Färbung nicht ein. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1958.)

W. Köhler, *Zusatz von Mangan-Siliciumlegirungen bei Stahlgüssen.* In seinem vor Kurzem im Iron and Steel Institute gehaltenen Vortrage über „Dichte Stahlgüsse" lenkte Gautier die Aufmerksamkeit auf die in den letzten Jahren zu Terre noire (Frankreich) angestellten Versuche, dichte Stahlgüsse zu erzielen, d. h. Ingots herzustellen, die frei von den allgemein bekannten Blasen sind. Letztere rühren nach Bessemer von eingeschlossenem Kohlenoxyd her, welches im geschmolzenen Stahle aufgelöst ist, bei dessen Festwerden aber zum Theil entweicht, da das Absorptionsvermögen des flüssigen Stahles ein grösseres ist, als das des festwerdenden. Dieses zurückbleibende Gas verursacht die Blasen, welche die Homogenität der Güsse so sehr beeinträchtigen. Dies zu bekämpfen wird schon seit längerer Zeit von Bessemer Siliciumeisen angewendet. Die Reaction des Siliciums auf Kohlenoxyd ist folgende:

$$2\,CO + Si = SiO_2 + 2C.$$

Durch diesen Zusatz wird die Blasenbildung verhindert, und in der Gussmasse Kohlenstoff und Kieselsäure in feinen Partikeln gleichmässig vertheilt. Versuche haben nachgewiesen, dass die so erhaltenen Ingots beim Verarbeiten einen sehr zähen Stahl liefern. — Es muss bemerkt werden, dass der freie Kohlenstoff, der sich beim Zusetzen der Siliciumlegirung zum Schmelzbade bildet und sich darin vertheilt, energisch reducirend auf oxydirtes Eisen einwirkt, und dass letzteres nicht vollständig durch Zusatz von Ferromangan reducirt werden kann. Durch Einwirkung des Kohlenstoffes auf oxydirtes Eisen bildet sich zunächst Kohlenoxyd, und letzteres wird durch Zusatz einer siliciumreichen Legirung zersetzt:

$$Fe_2O_3 + 3C = 3CO + Fe_2 \text{ oder } 2FeO + 2C = 2CO + Fe_2.$$

Des Vf's. Versuche zeigen, dass es besser ist, eine Legirung von Silicium, Mangan und Eisen anzuwenden, da dadurch zugleich die Eisenoxyde des geschmolzenen Metalles durch das Mangan reducirt werden und die Blasenbildung durch das Silicium verhindert wird. Die angewandte Legirung besteht aus: 70—75 p. c. Mangan, 16—18 p. c. Eisen, 6,5—10 p. c. Silicium, 2—2,5 p. c. Kohle und anderen Bestandtheilen. Man setzt davon beim Stahlschmelzen im Siemens-Martin-Ofen gegen Ende der Operation 1—1¼ p. c. zu. Die Resultate sind sehr günstig, wie folgende Versuche beweisen:

	Druck per Quadratzoll in Tonnen dehnte sich.	begann zu brechen.
Probe No. 1	24,8	48,5
„ „ 2	27,2	48,8
„ „ 3	26,7	29;2.

Dieselbe Legirung wird auch von Gautier zu gleichem Zwecke empfohlen, sie wird in Terre noire in Gebläseschachtöfen dargestellt, es ist aber wünschenswerth, sie auch in gewöhnlichen Tiegelöfen darstellen zu können, da nicht alle Stahlhütten eine solche Anlage machen können. Folgendes Verfahren kann dabei eingeschlagen werden, um Legirungen mit 6 p. c. Silicium und 60—70 p. c. Mangan darzustellen. Man nehme:

	Gewichtstheile
Ferromangan (60—70 p. c. Mangan u. 6—7 p. c. Kohle enthaltend)	44
Eisen in kleinen Stücken	5
Quarz, gute Qualität	20
Fluorcalcium ($CaFl_2$)	31
	100

Die gepulverten Substanzen werden mit den Eisenstückchen und mit Kohlentheer zu einer steifen Masse angemengt, die nachher getrocknet und sodann in die Schmelztiegel eingesetzt wird. Letztere haben 1¼—1½ Zoll Dicke, sind mit gut passendem Deckel verschlossen und werden 5 Stunden lang in Coaksöfen der Hitze ausgesetzt. Die erhaltene Legirung hat 6,650 p. c. Silicium und gewöhnlich 1—1,5 p. c. Kohlenstoff, der in Form von Graphit die Mitte des Ingots einnimmt. Beim Zerbrechen derselben kann dieser Graphit leicht entfernt werden. Obwohl der oben erhaltene Gehalt an Silicium (6,610 p. c.) für gewöhnlich ausreicht, so kann man doch siliciumreichere Legirungen erhalten, wenn man höher gekohltes Ferromangan nimmt und den Procentsatz an Quarz und Flussspath erhöht. Man kann dann Legirungen mit 7—12 p. c. Silicium darstellen. Die Anwendung des vom Vf. vorgeschlagenen Flussspathes beruht auf folgender Reaction:

$$12CaFl_2 + 4SiO_2 = 4CaSiFl_6 + 8CaO.$$

Das gebildete Kieselfluorcalcium bildet dann Silicium beim Schmelzen und das Calciumoxyd verbindet sich mit überschüssigem Quarz und etwas Mangan zu einer flüssigen Schlacke, die die Legirung vor Oxydation schützt. Dieses Verfahren liefert auf billigere Weise Siliciummanganlegirungen als das Zusammenschmelzen von Ferromangan mit Quarz allein. (B.- u. Hüttenm. Z. **36**. 409.)

Berthelot, *Vorkommen von Benzol im Leuchtgase.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 289; C.-Bl. 1877. 329.)

Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums,

von

Richard Maly.

Die Frage, wodurch die so auffallende u. ungleichartige Vertheilung von Säure und Alkali in den Flüssigkeiten des thierischen Organismus bewirkt werden könnte, hat mich mehrfach beschäftigt, und ein Theil dieser Studien ist in meiner Abhandlung über die Magensäftsäure (Liebig's Ann. 173. 227) niedergelegt. Es hat sich gezeigt, dass Milchsäure schon in verdünnter Lösung aus Chloriden Salzsäure frei macht und zwar bei gewöhnlicher Temperatur; ferner, dass in der Regel einige Zeit, nachdem ein Thier Magensaft abgesondert hat, dasselbe compensirend einen säureärmeren Harn secernirt. Da jedoch im nüchternen Magen ohne Milchsäurematerial Magensaftsäure, also Salzsäure producirt wird, so ist der bezeichnete Process vielleicht für dyspeptische Zustände, aber gerade für die normalen Verhältnisse nicht in Anspruch zu nehmen.

Es mussten daher neue Gesichtspunkte gewonnen werden und es lag nahe, den Gegenstand allgemeiner zu fassen. Wohl ist die Salzsäure des Magensaftes wenigstens bei den höheren Thieren das hervorragendste Beispiel einer Säurebildung, aber nicht das einzige; es sind ausser dem Magensafte noch sauer der Harn bei animalischer Nahrung, der Schweiss, häufig die Milch. Von diesen Flüssigkeiten sind die alkalischen Säfte — Blut und Lymphe — die Muttersubstanzen, und die Chemie hat also die Aufgabe, zu erklären, wie derlei zu Stande kommen kann.

Am bedeutendsten scheinen die Schwierigkeiten beim Magensafte, dessen Säurenatur als Salzsäure nicht mehr zu bestreiten sein wird; es kommt hier auf die Aufgabe hinaus, durch chemische Reactionen den Nachweis zu liefern, dass mittels alkalisch reagirender, im Blute vorhandener Substanzen oder doch bei Gegenwart solcher, Salzsäure aus Chloriden abgeschieden werden kann. Mit der Lösung dieser Aufgabe wird sich die vorliegende Abhandlung vorzüglich beschäftigen.

Einfacher liegen schon die Verhältnisse bei den anderen sauren Flüssigkeiten, als deren Repräsentant der Harn nach animalischer Kost gelten kann, da bei diesen (den Schweiss ausgenommen) die Ursache der sauren Reaction auf saure Phosphate zurückzuführen ist.

Diese Verhältnisse sind in befriedigender Weise aufgeklärt durch die von Dr. Posch vor zwei Jahren in meinem Laboratorium angestellten Diffusionsversuche (Ber. d. chem. Ges. 1876). Es wurde nämlich gezeigt, dass von einer Flüssigkeit, welche ein Gemenge gelöst enthält, vom alkalischen Dinatriumphosphat und dem sauren Mononatriumphosphat bei der Dialyse durch Pergamentpapier oder thierische Membranen vorwiegend das saure Natriumphosphat durchgeht und im Diffusate zum Ueberschusse gelangt, während das Dinatriumphosphat sich in der Zelle anhäuft. Eine physikalische Abtrennung einer sauren Substanz von einer alkalischen ist hier dadurch möglich, weil die beiden Phosphate das in der Chemie seltene, vielleicht einzige Beispiel von einem Körperpaare darstellen, das seine entgegengesetzte Reaction aufeinander nicht ausgleicht, obwohl der eine Körper sauer, der andere alkalisch reagirt.*

Die Hypothese einer Säurebildung in den Nieren selbst wird dadurch unnöthig und die mechanische Theorie der Harnabscheidung erhielt eine neue Stütze.

---

*Es ist in der citirten Abhandlung nicht verschwiegen, dass mitunter unter nicht präcisirbaren Umständen, besonders, wie es scheint, wenn eine Membran oftmals gebraucht worden ist, die Diffusion vorübergehend sich umkehrt.

So weit also die Säure des Harns saures Natriumphosphat ist, ist ihr Auftreten im Harn verständlich, denn sowohl die Kohlensäure als auch die während des Stoffwechsels durch Oxydation entstehenden Säuren — Hippursäure, Harnsäure etc. — machen aus Dinatriumphosphat des Blutserums das saure Salz, das im feinen Röhrensysteme der Niere sich natürlich viel vollständiger abtrennen wird, als auf der nur eine verhältnissmässig beschränkte Oberfläche darbietenden Dialysatormembran.

Dann aber weiss man, dass im sauren Harn die Säureursache auch noch auf Kosten kleinerer Mengen freier organischer Säuren selbst, zumal auf Harn- und Hippursäure zu setzen ist. Wenn man nach Byasson (Jahresber. f. Thierchemie 2. 140) frischen Morgenharn nach einer Muskelanstrengung, in einer Eprouvette mit Steinöl überschichtet, 24 Stunden stehen lässt, so findet man abgeschiedene Harnsäurekrystalle.

Ebenso giebt saurer Morgenharn, durch Ausfrieren concentrirt, beim Schütteln mit Aether an diesen Hippursäure ab, wie Donath angegeben.

Wie die Form ist, in der man sich die genannten Säuren im Harn zu denken hat, darüber geben die Versuche von Donath (Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. 69. III. Abth. Januar) Aufklärung. Kommt z. B. Hippursäure zu gewöhnlichem Dinatriumphosphat, so entsteht Natriumhippurat und Mononatriumphosphat, wie sich aus der lösbaren Menge Hippursäure ergiebt. Beim Eindampfen krystallisirt aber Hippursäure aus und auch der Schütteläther nimmt von ihr auf. Ebenso verhält sich aber ein Lösungsgemisch, das von vornherein aus Natriumhippurat und Mononatriumphosphat zusammengesetzt ist. Wir haben damals dieses Verhalten als einen eigenthümlichen labilen Gleichgewichtszustand bezeichnet.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass ein Abtrennen von freier Hippursäure aus diesem Gemische ebenso wie dem Aether auch der Diffusion durch Membranen namentlich von jener Vollkommenheit gelingen wird, wie es das Harnröhrchensystem der Nieren darstellt.

Ich gedenke zu zeigen, ein wie günstiger Umstand hierbei noch mitwirkt, diese Säureabtrennung zu bewerkstelligen.

Nachdem die früher erwähnten Diffusionsversuche mit dem Gemische der beiden Phosphate gemacht waren und aus verschiedenen Gründen abgebrochen werden mussten, schien es mir, den untersuchten Fall als einen speciellen zu betrachten, und nachzusehen, ob sich der beobachteten analoge Erscheinungen verallgemeinert zeigen, d. h. ob überhaupt saure Salze leichter und rascher diffundiren als neutrale, resp. alkalische, und ob die Erscheinung etwa noch in dem Sinne weitergeht, dass auch freie Säuren leichter diffundiren als saure Salze oder Salze dieser Säure überhaupt.

Aus dem hierüber von anderen über Diffusion gelöster Substanzen Ermittelten liessen sich manche Erfahrungen zusammenfinden, die der ausgesprochenen Vermuthung günstig sind, so namentlich in den berühmten Arbeiten von Graham, obwohl ich nicht finden konnte, dass derlei bereits allgemeiner ausgesprochen, oder in der Bedeutung für gewisse Secretionsvorgänge erkannt worden sei.

Graham hat bekanntlich bei seinen älteren Versuchen ein Glas bis oben mit der Salz-, resp. Säurelösung gefüllt, dieses in ein grösseres Glasgefäss gestellt u. letzteres nun mit destillirtem Wasser so weit angefüllt, dass es um 1 Zoll hoch die Flüssigkeit des Innengefässes überragte. Hier war also eine Membran ausgeschlossen, aber das ändert principiell die Vergleichung solcher Versuche nicht, denn die Diffusion durch Membranen, wenn diese sich mit den angewandten Flüssigkeiten tränken, ist nur eine erschwerte, oder wenn es sich um strömende Flüssigkeiten handelt, erleichterte Form der Diffusion flüssiger Schichten, und die mehr oder weniger „krystalloide“ oder „colloide“ Eigenschaft der gelösten Substanzen constatiren wir ebenso mit dem Membrandialysator als durch Gefäss- (Schichten-)Diffusion.

Die Diffusion, welche bei directer Aufeinanderlagerung der Schichten im ganzen Verlaufe der Grenzflächen stattfindet, beschränkt sich bei der Membrandiffusion auf die Bewegung im Innern der muthmaasslichen Poren, aber es ist nicht einzusehen, dass ein relativ verschiedenes Verhalten von zwei oder mehreren verschiedenen Substanzen dadurch bedingt werden könnte, wenigstens nicht für den gewöhnlich bei Anwendung von Pergamentpapier zutreffenden Fall, da die Substanz dieser Membran bei ihrer Indifferenz als chemisches Material specifische, die Diffusion alterirende Anziehungen auf die gelösten Substanzen nicht ausüben wird.

Darnach glaube ich also Diffusionsversuche mit und ohne Membran in ihrem Verlaufe als gleichsinnig betrachten zu können.

Graham erhielt, nach der erwähnten Methode angestellt, folgende hier verwerthbare Resultate. In einer Versuchsreihe verhielt sich das Diffusionsvermögen der unten genannten Substanzen (Kochsalz zu 100 gesetzt) wie:

Schwefelsäure	168
saures schwefels. Kali . .	118
schwefels. Magn. . . .	35
Salpetersäure	215
Natronsalpeter	96

Als ferner Graham 1 Thl. $MgSO_4$ mit 1 Thl. H_2SO_4 und 10 Thln. Wasser diffundirte, waren im Aussenwasser:

	nach 4 Tagen:	nach 8 Tagen:
$MgSO_4$	5,6 Thle.	9,46 Thle.
H_2SO_4	21,9	29,32

Also war mehr Schwefelsäure diffundirt als Sulphat, mehr Salpetersäure als Nitrat.

Besonders ist noch ein Versuch mit HCl und NaCl hierher zu ziehen; Graham nahm je 10 p. c. Lösungen beider Körper und liess beide gegen die höheren Wasserschichten, und zwar die Salzsäure durch 3 Tage bei 5°, die Kochsalzlösung durch 7 Tage bei ebenfalls 5° diffundiren; nach dieser Zeit wurden je 15 Schichten abgehoben und es zeigte sich, dass correspondirende Schichten gleich viel Substanz in Gramm enthielten. Es stimmt also die Diffusion von HCl in 3 Tagen sehr nahe mit der von NaCl für 7 Tage überein, oder die Zeiten gleicher Diffusion verhalten sich wie NaCl 1 : HCl 2,33.

Ferner führt Graham einen numerisch nicht mitgetheilten Versuch an, von dem er sagt: eine merkliche Scheidung von HCl und NaCl wurde erhalten, als eine zweiatomige, von jeder dieser Substanzen erhaltene Lösung in ein cylindrisches Diffusionsgefäss gegeben, dieses auf 95° erwärmt und während 4 Stunden bei dieser Temperatur erhalten wurde.

Das sind die wichtigsten in unser Thema einschlagenden Graham'schen Versuche. Dazu kommen die ebenfalls bereits bekannt gewordenen u. vorher erwähnten von Posch, die sich auf saures und mittleres Natriumphosphat beziehen.

Ich glaubte, dass es nützlich sei, noch weiter mit Gemengen von sauren und nicht sauren Substanzen Diffusionsversuche anzustellen, um zu sehen, ob es allgemeiner noch Geltung hat, dass die Moleküle der Säuren sich durch grössere Beweglichkeit vor den Molekülen ihrer (löslichen) Salze hervorthun. Dies war Veranlassung, dass einige solcher Versuchsreihen ausführlich von Herrn Hinteregger im hiesigen Laboratorium (Graz) angestellt worden sind.

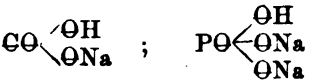
Dieselben bezogen sich namentlich auf Gemenge von saurem schwefels. Kali mit neutralem Kaliumsulphat und auf solche von Schwefelsäure mit saurem Kaliumsulphat. Die Zahlen darüber werden von Herrn Hinteregger mitgetheilt werden;

hier erwähne ich daraus nur, dass auch diese Fälle der vermutheten Regel sich anschlossen, die demnach bereits eine gewisse experimentelle Stütze hat.

Nach Erörterung des vorgetragenen Punktes kann ich ausführlicher auf die Absonderung des Harns in der Niere zurückkommen. Wir haben zur Erklärung des Factums, dass aus dem alkalischen Blute saurer Harn abgesondert werden kann, folgende Momente:

1. Das Blutserum enthält trotz seiner alkalischen Reaction sauer reagirende Salze. Am verständlichsten ist zumal das Vorkommen von saurem Mononatriumphosphat. Seiner Zeit hat Berzelius, neuestens und mit Bezug auf die Verhältnisse des Blutes hat Setschenow (Jahresb. f. Thierchem. 5. 83; Centralbl. f. d. med. Wiss. 1875) wieder erinnert, dass sich Na_2HPO_4 mit Kohlensäure in NaH_2PO_4 und in Natriumdicarbonat ($NaHCO_3$) umsetzt. In der That werden verdünnte Lösungen von gewöhnlichem Natriumphosphat durch Chlorbarium nicht mehr gefällt, nachdem sie mit CO_2 behandelt worden sind. Da sich im Blute Natriumphosphat befindet und ebenso ein Ueberschuss von Kohlensäure (sonst würde diese beim Auspumpen nicht schäumend entweichen), so folgt, dass darin auch eine gewisse Menge von saurem, sauer reagirendem Natriumphosphate sich befindet. Dieses saure Phosphat kann neben alkalisch reagirenden Substanzen, Dinatriumphosphat u. doppelt kohlensaurem Natron, bestehen, und seine Reaction auf Farbstoffe wird von letzterem übertäubt.

2. Die im Blute vorhandenen alkalisch reagirenden Substanzen, das Dinatriumphosphat und das Natriumdicarbonat, sind theoretisch saure Körper. Man rechnet sie nach ihrem Verhalten zu den alkalischen, weil sie Lackmus bläuen und Corallin roth färben, ihrer chemischen Constitution nach sind sie aber nicht alkalische, vielmehr saure Salze:



da sie noch ein Hydroxyl enthalten, und mittels dieses Hydroxyls üben sie, obwohl scheinbar selbst alkalisch, noch Säurewirkungen aus, d. h. sie vermögen noch Basen zu binden. Aber selbst directes Freiwerden von Säuren kann man beobachten, worauf ich noch ausführlich zurückkomme; hier sei zur Demonstration dieser Wirkung folgender einfache Versuch erwähnt.

Versetzt man die Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat, die bekanntlich alkalisch reagirt, mit einem neutralen Chlorid, dessen Metall ein schwer lösliches Phosphat giebt, z. B. $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ etc., so wird die Flüssigkeit, speciell das Filtrat, intensiv sauer sein. War also die Phosphatlösung etwa mit Lackmus blau gefärbt, so wird sie nach Zusatz des genannten neutralen Chlorides roth sein.

Wirkungen solcher Art wird bei der reichen Collection von anorganischen Substanzen das Natriumphosphat auch im Blute ausüben müssen. Man könnte u. würde vielleicht dagegen einwenden, dass der Natriumphosphatgehalt des Blutserums sehr klein sein soll. Sertoli (Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868) hat im Hoppe-Seyler'schen Laboratorium nach Abzug der dem Phosphor des Lecithins entsprechenden Phosphorsäure für 100 g Blutserum vom Rinde nur 0,005 g Na_2HPO_4 gefunden. Im Hundeblutserum ist nach den directen Fällungen von R. Pribram (Ber. d. k. s. Ges. d. Wiss. Leipzig 1871; Jahresber. d. Thierch. 1. 108) allerdings beträchtlich mehr, nämlich 0,01 bis 0,012 p. c. P_2O_5, was etwa das Vierfache vom Rinderblutserum beträgt. Die momentan im lebenden Blute enthaltene Menge löslichen Phosphates ist aber auch beim Fleischfresser nicht gross; allein, und das muss hier betont werden, darauf kommt es hier gar nicht an. Die Wirkungen des Natriumphosphates im Blute

können nur erwogen werden an jenen Mengen, die in einer gewissen Zeit hindurchpassiren, und dafür ist der Maassstab die Menge der im Harn zur Ausscheidung kommenden phosphorsauren Salze, die bedeutend genug ist, denn sie beträgt, als P_2O_5 ausgedrückt, 2,5 bis 4 g und darüber in 24 Stunden.

3. Im Blute wachsen fortwährend durch die Oxydationsprocesse Säuren zu, sowohl organische wie anorganische. Am massigsten steht hier obenan die Kohlensäure, dann die intermediären organischen Säuren, endlich Phosphor- und Schwefelsäure.

4. Die Vertheilung und gegenseitige Bindung von Säuren und Basen im Blute ist höchst complicirt und im einzelnen gegenwärtig nicht zu übersehen. Die Aschenanalysen sind zur Erkennung dieser Verhältnisse gar nicht zu brauchen, es ist nichts unglücklicher, als aus den dabei gefundenen Oxyden und Säuren Gruppirungen zu versuchen.

Man weiss heute, dass, wenn eine Lösung von KCl mit einer solchen von Na_2SO_4 versetzt wird, in dem Gemische nicht mehr diese zwei Salze unverändert, sondern dass darin vier Salze enthalten sind. Die Anzahl der Combinationen in einem gewöhnlichen Brunnenwasser (siehe z. B. die Arbeit von Thann, Chem. Centralbl. 1865. 1047) ist schon zu gross, um bestimmbar zu sein, obwohl hier die, die Umsetzung complicirenden Phosphate fehlen und ebenso die organischen Säuren. Man wird sich nach dem gegenwärtigen Stande der Frage der Wahrheit am meisten nähern, wenn man in solchen Mischungen ziemlich alle möglichen Combinationen annimmt, die aus den vorhandenen Bestandtheilen möglich sind.

Auch das Eiweiss wird bei dieser Vertheilung von Säure und Base eine Rolle spielen, denn die Existenz von Alkalialbuminat beweist, dass sein Molekül nach irgend einer Seite Metall-, resp. Alkali-bindende Kraft besitzt.

Endlich, und auf das kommt es hier vor Allem an, im Blutserum befindet sich freie Kohlensäure, und daher befinden sich daselbst auch andere Säuren und sauer wirkende und reagirende Körper.

Man muss sich klar machen, dass entgegen der alten dogmatischen Auffassung, nach welcher die sogen. starken Säuren die schwachen Säuren quantitativ austreiben, täglich mehr Experimente uns zeigen, dass, wie bei der Wechselwirkung der Salze, so auch bei Einwirkung einer jeden Säure auf ein Salzgemisch Theilung in die Basen stattfindet und je nach den Umständen und Affinitäten grössere oder kleinere Mengen von jeder Säure in Freiheit gesetzt werden.

Salzsäure kann Schwefelsäure deplaciren (Hensgen), Milchsäure treibt Salzs. aus den Chloriden l. c., Kohlensäure macht aus alkalischem das saure Natriumphosphat (Berzelius, Setschenow), das saure Natriumphosphat zerlegt das Kochsalz (Maly); das essigsaure Zink und essigsaure Blei werden partiell durch eingeleitete Kohlensäure zerlegt und Essigsäure daraus frei gemacht (Mohr) etc.

Dies sind Thatsachen.

Für die vorliegenden Zwecke genügt, daraus hervorzuheben, dass in einer Flüssigkeit, in welcher Natriumdicarbonat, Dinatriumphosphat, die Salze von Hippursäure, Harnsäure etc. neben freier Kohlensäure sich befinden, dass in dieser Flüssigkeit neben den genannten Substanzen auch saures Mononatriumphosphat, deshalb ferner auch freie Hippursäure, Harnsäure etc. sich befinden werden.

Ich behaupte daher, dass in dem Blutserum eine, eine grosse Zahl von Combinationen gebende Vertheilung von Säuren und Basen stattfinden muss, dass sich darunter die mannigfachsten neutralen und wegen des Vorwaltens freier Kohlensäure die mannigfaltigsten sauren Körper befinden müssen, gleichzeitig und nebeneinander. Alkalische Substanzen existiren darin nur im empirischen Sinne, sofern manche der vorhergenannten Lackmus selbst stark bläuen; theoretisch alkalische existiren darin nicht.

5. Wie vorher gezeigt, haben die Säuren und sauren Körper ein grösseres Diffusionsvermögen als die neutralen Substanzen, sie werden daher aus einem Gemische von Körpern beider Art vorwiegend abdiffundiren und um so grösser wird der Unterschied im durchgegangenen Theile zu der Mutterflüssigkeit sein müssen, je vollkommener die Diffusionsvorrichtung.

Die Vollkommenheit der letzteren wird steigen mit der Dünnheit oder Feinporigkeit der Membran, mit der Vergrösserung ihrer Oberfläche und dadurch, dass sie nicht auf eine stagnirende Flüssigkeit wie im künstlichen Dialysator, sondern auf eine kreisende bewegte Flüssigkeit wirkt.

Der Schweissdrüsenknäuel mit seinem ihn umspinnenden korbartigen Capillarnetze oder gar eine Filtrirvorrichtung, wie die Niere sie darstellt, wird deshalb noch dialytische Scheidungen aus Flüssigkeiten wie Blut bewerkstelligen können, aus denen wir mit unseren groben und unvollkommenen Dialysatoren keine Säure mehr abtrennen können.

In dem Vorhergehenden liegt eine Erweiterung der Theorie von der Secretion saurer Flüssigkeiten, speciell des sauren Harns. Sie erklärt die bedeutende Regulationsfähigkeit des Blutes, seine Reaction, seinen Alkaligehalt zu bewahren, indem von den eingeführten Säuren wieder nur diese, oder doch nur saure Salze abgehen; sie erklärt das abweichende Verhalten der Grassfresser-Nieren dadurch, dass diese einem alkalireicheren und säure- (phosphorsäure-) ärmeren Blute gegenübersteht; sie erklärt, dass, wie meist beobachtet wird (meine Abhandlung in Liebig's Annal. 173. 227), der Menschen- und Hundeharn in der Verdauung alkalischer wird, dadurch, dass zu dieser Zeit eine andere — wir wollen sagen, noch vollkommnere — Dialysirvorrichtung, nämlich der Magendrüsenapparat, eine grosse Säuremenge den Nieren aus dem Blute vorwegnimmt; sie erklärt die stark saure Reaction der Fieberharne durch die hierbei vermehrte CO_2-Production.

Die Entstehung der freien Salzsäure.

Die auffallendste Säurebildung im Organismus ist die, durch welche der Magensaft sauer wird. Hier handelt es sich also um freie Salzsäure. Man hat gegenwärtig, abgesehen von mystischen Erklärungsweisen, keine Vorstellung, durch welche Mittel der Organismus diese Säure erzeugt.

Doch lassen sich Einwirkungen auf Chloride auffinden, bei welchen HCl frei werden muss und bei denen keine anderen Substanzen in's Spiel kommen, als solche, die in der Blutflüssigkeit enthalten sind.

Eine solche Einwirkung ist die vom gewöhnlichen phosphorsauren Natrium auf gewisse Chloride. Schon vorher wurde flüchtig dieses Processes, der nun näher zu erörtern sein wird, gedacht.

Zunächst sehr auffallend und den analytischen Chemikern reichlich bekannt, ist die Reaction des Phosphates auf Lithiumsalze. Versetzt man z. B. Chlorlithium mit Na_2HPO_4, so entsteht ein weisser Niederschlag, der aber nicht correspondirend dem Fällungsmittel zusammengesetzt, sondern Triphosphat ist (Graham-Otto, 2. 4. Aufl.)

$$Na_2HPO_4 + 3\,LiCl = Li_3PO_4 + 2\,NaCl + HCl$$

weshalb nebenbei Salzsäure frei wird.

Das alkalisch reagirende Natriumphosphat macht hier HCl frei, aus den anderen Lithiumsalzen die entsprechend enthaltenen Säuren.

Wie man sieht, beruht die Reaction auf dem Bestreben des Metalles, ein Triphosphat zu erzeugen. Aehnliches findet sich aber noch mehrfach.

Aus Silbernitrat fällt das Dinatriumphosphat Trisilberphosphat, den bekannten

gelben Niederschlag Ag_3PO_4, also wird Salpetersäure frei. Besonders häufig ist bei Reactionen des Phosphates auf die Salze der zweiwerthigen Metalle Austreten von Säure, bei Chloriden also von Salzsäure zu beobachten, z. B.:

$$2\,Na_2HPO_4 + 3\,FeSO_4 = Fe_3(PO_4)_2 + 2\,Na_2SO_4 + H_2SO_4{}^*$$

Wichtig wird der correspondirende Vorgang bei den Kalksalzen erscheinen müssen. Fällt man neutrales Chlorcalcium mit dem Phosphat, so erhält man gleichfalls ein stark sauer reagirendes Filtrat, und deshalb kann der Process nicht so stattfinden, wie man ihn gern ausdrückt:

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = 2\,NaCl + CaHPO_4,$$

sondern er wird wenigstens theilweise nach dem Schema:

$$3\,CaCl_2 + 2\,Na_2HPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,HCl$$

ablaufen müssen.

Dies scheint der Grund zu sein, dass diejenigen, welche die künstlich gefällten Kalkphosphate analysirt haben, häufig keine Zahlen erhielten, die sich durch die einfachen Schablonen vom Di- oder Triphosphat ausdrücken liessen, sondern vielmehr solche, auf Grund deren complicirte Zusammensetzung angenommen wurde.

Die Einwirkung von Phosphat auf Kalksalz wird in Betracht kommen, wenn sich im Blutserum das Vorhandensein von Kalksalzen ergiebt. Dabei ist natürlich nicht der stricte Beweis zu führen, dass solche Reactionen im Blute stattfinden, es muss genügen, zu überdenken, ob sie dort stattfinden können. Nun hat R. Přibram (Jahresb. f. Thierch. 1. 107) constatirt, dass im (Hunde-) Blutserum durch Ammoniak keine Fällung von Calciumphosphat, wohl aber nach Zusatz von Ammoniumoxalat Trübung und Abscheidung von Calciumoxalat stattfand. Aus Přibram's Zahlen ergiebt sich ferner, dass, selbst wenn man die Möglichkeit eines gelösten Zustandes von $Ca_3(PO_4)_2$ im Blutserum unter Mithülfe irgend eines organischen Körpers zugeben wollte, die direct fällbare Phosphorsäure nicht hinreichen würde, den gesammten Kalk zu binden, und dass demnach eine gewisse Menge in anderer Weise, d. h. als lösliches Kalksalz, vorhanden sein muss. Bei der Art, wie sich die Basen und die Säuren vertheilen, und bei dem Ueberschusse von Chloriden im Blute ist die Annahme, dass man es im Blute zum Theil wenigstens mit Chlorcalcium zu thun hat, sehr wahrscheinlich. Auch Gerlach (Jahresber. f. Thierch. 3. 109; Ber. d. k. s. Gesellsch. d. Wiss. zu Leipzig 1872) hat die gleichen Resultate wie Přibram erhalten. Darnach möchte also die Einwirkung von Natriumphosphat auf Chlorcalcium als Säurequelle in Erwägung zu ziehen sein; sie repräsentirt einen Vorgang, durch welchen aus einem Chlorid mittels einer alkalischen Substanz (oder doch einer so reagirenden) Säure frei wird.

Aber die Sachen stehen noch günstiger im Blutserum, denn hier laufen die Processe in einer eine freie Säure — nämlich Kohlensäure — enthaltenden Flüssigkeit ab. Ein eigentliches Alkali existirt im Blute nicht, die alkalische Reaction ist daselbst durch theoretisch saure Körper, das Natriumdicarbonat u. Dinatriumphosphat, bedingt. Das Säureäquivalent, welches die freie CO_2 darin ausübt, wird sich auf alle Säuren vertheilen.

Sollte es sonderbar erscheinen, was damit gesagt ist, so gebe ich z. B. Folgendes zu bedenken.

Die freie Kohlensäure macht aus dem gewöhnlichen Dinatriumphosphat, wenn es in verdünnter Lösung vorhanden ist, Mononatriumphosphat. Letzteres, für sich allein betrachtet, reagirt bereits intensiv sauer, verhält sich wie eine mässig starke Säure und es wird keine widerstrebende Ansicht mehr kosten, von ihm anzunehmen, dass es Chloride partiell etwa so weit zersetzt, als dies die Milchsäure bekanntlich thut.

— — —

* Graham-Otto, 4. Aufl. 2. 1123.

Das hiermit Gesagte ist nur eine Weiterführung, ja eine nothwendige Consequenz des früher in Bezug auf den Harn erörterten Zustandes der Vertheilung der Basen in die vorhandenen — wegen der freien Kohlensäure — überschüssigen Säuren.

Ich denke mir im Blutserum ebenso freie Salzsäure, als darin freie Kohlensäure, Fettsäure, Milchsäure, Harnsäure und saures Mononatriumphosphat vorhanden sein muss.

Ist das richtig, so ist das Auftreten von freier und als solcher nachweisbarer Salzsäure, wie dies im Magensecrete vorkommt, nur mehr auf einen Diffusionsvorgang zurückzuführen.

Eine hervorragende Eigenschaft der Salzsäure lässt dies begreifen. Es ist bereits hervorgehoben worden, dass die Säuren ein grösseres Diffusionsvermögen haben, als die weniger oder nicht sauren Körper. Nun steht aber unter sämmtlichen untersuchten Säuren die Salzsäure durch ihre Diffusibilität wieder oben an.

Auch hierüber kann ich aus den Graham'schen Arbeiten fertige Daten entnehmen. Als von demselben eine Reihe verschiedener organischer und anorganischer Säuren und ebenso NaCl auf ihre Diffusionsgrösse verglichen wurden, war unter gleichen Umständen die Menge der diffundirten:

Salzsäure	34
Salpetersäure	28,7
Schwefelsäure	18
Essigsäure	18
Oxalsäure	12
Arsenigen Säure	12
Weinsäure	9
Phosphorsäure	9

während die Kochsalzmenge 12,3, also ca. das Drittel der Salzsäure betrug. Nehmen wir noch dazu, dass schon das Kochsalz ein grösseres Diffusionsvermögen hat, als die meisten anderen Salze oder die organischen Krystalloide, so muss das Uebergewicht, das die Salzsäure hat, in dem leichten Vermögen, Membranen zu passiren, ausserordentlich gross erscheinen.

Würden wir einen Diffusionsapparat künstlich von solcher Leistungsfähigkeit construiren können, als gewisse Drüsenapparate einen solchen vorstellen, so würde wir auch künstlich aus dem Blute eine verdünnte Salzsäure abdiffundiren können, was mit unseren Mitteln unmöglich ist.

In den Magendrüsen wird aber solches bewerkstelligt bis dahin, dass 0,33 p. c. HCl im Diffusate enthalten sind. Natürlich ist auch bei diesem fein gestimmten Diffusionsvorgange die Trennung nicht auf die HCl allein beschränkt, sondern wir finden im Magensafte deshalb noch die sämmtlichen anderen leicht diffundirbaren Salze, wie uns die Analysen von C. Schmidt (Verdauungssäfte und der Stoffwechsel von Bidder und Schmidt, Mitau u. Leipzig 1852) lehren, welcher darin viel Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlorammonium u. phosphorsaure Salze nachwies, welche letztere als Erdsalze bei der Analyse gefällt wurden, im Magensafte selbst natürlich als verschiedene saure Salze enthalten waren. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltigen Verbindungen mittels Kaliumpermanganat; von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp. Ueber die Oxydation des Anilins durch $KMnO_4$ liegen bereits verschiedene Angaben vor. Wie nach den Versuchen von Wanklyn

und CHAPMAN zu erwarten war, wird hierbei auch Ammoniak gebildet. Die Vff. haben die Menge desselben quantitatiz bestimmt und bei vier Versuchen gefunden, dass fast genau die Hälfte des im Anilin enthaltenen N als NH_3 auftritt. Hierbei bildet sich ferner Azobenzol, und die quantitativen Bestimmungen ergaben, dass dieses etwa $^1/_3$ des im Anilin enthaltenen N entspricht. Ausser beiden Verbindungen lässt sich noch Oxalsäure nachweisen und ausserdem ein stickstoffhaltiger Körper, der aber bis jetzt in zu kleiner Menge erhalten wurde. Kohlensäure scheint wenig oder gar nicht aufzutreten, dagegen Nitrate und Nitrite in nicht unerheblicher Menge. — Toluidin verhält sich ähnlich. — Chinin liefert soviel NH_3, als etwa der Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffes entspricht; ausserdem eine stickstoffhaltige Säure, die noch nicht weiter untersucht ist. Die Vff. machen schliesslich darauf aufmerksam, wie fehlerhaft es ist, bei der Bestimmung der organischen Substanz in Trinkwässern für jedes Gramm $KMnO_4$ 5 g organische Substanz in Rechnung zu bringen. (Ber. Chem. Ges. 10. 1936.)

Technische Notizen.

Verbesserungen beim Bleichen und Vorbereiten für das Färben oder Drucken von Baumwolle, Wolle, Hanf, Flachs, Jute und anderen faserigen Materialien; von JOS. JUL. SACHS. (Engl. Pat.) In den meisten Fällen wäscht Vf., Baumwolle ausgenommen, das faserige Material in schwacher Chlorgaslösung, wie man sie beim Bleichen gewöhnlich braucht. Bei der Behandlung von Baumwolle ist die Anwendung von Chlor überflüssig. Hierauf setzt man die Stoffe der Einwirkung von übermangansaurem Kalium aus. Zu dem Zwecke löst man 1—4 Thle. übermangansaures Kalium in 100 Thln. Wasser auf, je nach dem Material, das man behandelt, und lässt die Stoffe 3 Minuten bis 1 Stunde in dieser Lösung verweilen, welche Zeitdauer sich nach der Stärke der Lösung und der Absorptionsfähigkeit der Stoffe richtet. Um in einigen Fällen die Einwirkung des übermangansauren Kaliums zu befördern, setzt man eine kleine Menge schwefelsaure Magnesia, 32 g auf 500 g übermangansaures Kalium, hinzu. Die Lösung wird in der Kälte verwendet. Hierauf werden die Gegenstände der Einwirkung von Schwefeldämpfen ausgesetzt, bis die gewünschte Entfärbung erreicht ist, was bei Baumwolle gewöhnlich nach 3 Minuten geschieht. Die Stoffe werden alsdann in schwacher alkalischer Lauge gewaschen. Die angegebenen Verhältnisse können je nach den verschiedenen Materialien verändert werden. Diese Verbesserungen sind bei der Behandlung roher wie verarbeiteter Materialien anwendbar. Die Wirkung dieser Operation besteht nicht nur darin, dass das Material gebleicht wird, sondern es wird gleichzeitig für die Färb- u. Druckprocesse besser vorbereitet. Auf diese Weise erzielt man ein directes Bleichen der vegetabilischen Faser, ohne Anwendung von Dampf oder kochenden Wasser, während der Process selbst schnell, einfach und ökonomisch ist und das Material hierdurch allmälig weich, elastisch und glänzend wird. Ausserdem wird der Stoff ohne Zuhülfenahme von Mordants für das Färben und Drucken empfänglicher gemacht. (Must.-Z. 26. 346.)

Darstellung von Alizarinfarbstoffen; von J. H. JOHNSON: (Engl. Pat.) Käufliches Alizarin wird der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen, bis es vollständig in Alizarin-Orange verwandelt worden ist. Verschiedene Wege werden zu diesem Zwecke vorgeschlagen. Einer ist, das Alizarin auf den Boden geschlossener Kammern in dünnen Schichten auszubreiten und so Salpetersäuredämpfen auszusetzen. Eine zweite Methode besteht im Lösen des Alizarins in Aether, Eisessig, Petroleum, oder Nitrobenzol, und Einleiten von Salpetrigsäure in die Lösung. Bei Anwendung des letzgenannten Lösungsmittels nimmt man 20 Thle. desselben auf 1 Thl. Alizarin; die Salpetrigsäure wird so lange zugeführt, als sie noch absorbirt wird. Das gewünschte Alizarinderivat wird entweder durch Verdampfen des Lösungsmittels abgeschieden, oder durch Niederschlagen des Farbstoffes mittels wässeriger Aetzalkalilösung und hierauf folgendes Zersetzen des Präcipitates mittels einer Säure. Wendet man Eisessig als Lösungsmittel an, so wird, der Specification zufolge, Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. zugesetzt. Wiederholtes Behandeln mit Aetzalkali, Waschen und Filtriren liefert das Alizarin-Orange in nahezu chemisch reinem Zustande. Schliesslich wird Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. als Lösungsmittel vorgeschlagen. In diesem Falle wird die Salpetersäure entweder frei oder als Salz gebunden zugefügt. In allen angeführten mag gelindes Erwärmen der Lösung stattfinden. (Ber. Chem. Ges 10. 1760.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 5. **Chemisches** 30. Januar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums, von RICHARD MALY. (Schluss.)

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Laspeyres, Notiz über die *Dichtigkeit des Luftpumpenverschlusses gegen Wasserdampf*. Bei seinen Untersuchungen „über die quantitative Bestimmung des Wassers (1875. 136 und 1876. 296) hat Vf. durch mehrfache und mannigfach abgeänderte Versuchsreihen nachgewiesen, dass der Wasserdampf der Atmosphäre sehr stark durch organische Verschlussmittel (Kork, Kautschuk, Siegelack, Luftpumpenfett, Talg) in trockene Luft diffundirt. Es lag hiernach die Möglichkeit vor, dass eine solche Diffusion auch durch die minimale Fettschicht, welche bei allen Luftpumpen zwischen den anorganischen Materialien unvermeidlich ist, stattfinde. Zur Prüfung dieser Frage liess er sich von GEISSLER in Bonn zwei möglichst leichte, grosse und weithalsige sog. Wiegegläschen fertigen, deren Glasstöpsel luftpumpendicht eingeschliffen, mit Spuren von Luftpumpenfett fest eingesetzt wurden, nachdem in das eine 18,1034 g, in das andere 11,6605 g bei 180° getrocknetes und mit Luft gesättigtes Chlorcalcium zur Absorption der diffundirten Wasserdämpfe gethan worden war. Im ersteren Falle hatte die minimale Fettlage einen mittleren Umfang von 91,89 mm und eine durchschnittliche Höhe von 14 mm, in letzterem Falle von 70,69 resp. 9 mm. Diese Gläser haben, gegen Staub etc. geschützt, seit 22 Monaten in feuchter Luft gestanden, ohne jemals bei gleicher Temperatur und gleichem Luftdrucke eine Gewichtsveränderung zu zeigen. Der gute Luftpumpenverschluss ist mithin dicht gegen Wasserdampf und bleibt es auch lange. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 478.)

A. Kundt, Apparat zur Demonstration des verschiedenen *Wärmeleitungsvermögens der Gase*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 384.)

A. J. v. Oettingen, Der *Entladungsrückstand der Leydner Batterie* in seiner Abhängigkeit von der Beschaffenheit der isolirender Substanz. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 305.)

H. Haga, Ueber die durch das Strömen von Wasser in Capillarröhren erzeugte *elektromotorische Kraft*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 326.)

J. W. Clark, Ueber die beim Durchströmen von Wasser durch Capillarröhren erzeugte *elektromotorische Kraft*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 335.)

J. J. Mackenzie, Ueber die von KERR gefundene neue *Beziehung zwischen Licht und Elektricität*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 356.)

E. Edlund, Ueber den *Zusammenhang der elektromagnetischen Rotation mit der unipolaren Induction*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 347.)

A. d'Arsonval, Ueber einen *neuen Temperatur-Regulator*. Der von dem Vf. beschriebene Apparat besteht aus einem oben offenen Cylinder, welcher als Luftbad dient, und einem weiteren Cylinder, der diesen umgiebt. Der Hohlraum zwischen beiden wird mit Wasser gefüllt und dieses bewirkt durch seine in Folge der Erwärmung eintretende Ausdehnung die Regulirung des Gasstromes. Das Wasser ist zu diesem Zwecke durch eine Kautschukplatte abgeschlossen, von welcher aus sich die Wirkung der Ausdehnung überträgt. Die Empfindlichkeit ist sehr gross, wie sich aus Folgendem ergiebt. Der von dem Vf. gebrauchte Apparat enthält 20 l Wasser; $^1/_{20}$ ccm genügt, um den Gasverbrauch von dem Minimum zum

Maximum zu bringen. Man kann annehmen, dass $^1/_4$ hiervon ausreicht, um die Abkühlungsursachen zu compensiren. Nun aber dehnt sich die obige Wassermenge für jeden Grad um 3—4 ccm aus; da aber weniger als $^1/_{50}$ ccm. schon hinreichend ist, die Regulirung zu bewirken, so ergiebt sich, dass die Temperatur auf weniger als $^1/_{200}{}^0$ constant bleibt. Dieser Apparat lässt sich in beliebiger Grösse ausführen und kann somit zu den verschiedensten Zwecken dienen. Seine Genauigkeit nimmt übrigens mit der Grösse continuirlich zu. — In einer Fortsetzung bespricht Vf. die Einrichtung des Apparates unter Anwendung anderer Wärmequellen. (J. Pharm. Chim. [4] **26**. 474.)

T. Jourdan, *Galvanische Kette mit einer Flüssigkeit.* Die Elektroden bestehen aus Zink und Graphit. Die Flüssigkeit ist eine wässerige Lösung des Salzgemenges, welches unter dem Namen Glasgalle bekannt ist. Vf. giebt an, dass diese Kette bei gleicher Grösse an Kraft die Bunsen'sche übertreffe und sehr constant sei. (C. r. **85**. 1055.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Schuller und **V. Wartha**, *Calorimetrische Untersuchungen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 359; C.-Bl. 1877. 593.)

A. Ditte, Ueber einige *Eigenschaften der Borsäure.* Wenn man geschmolzene und gepulverte Borsäure mit ihrem doppelten Gewichte Wasser mengt, so nimmt sofort das Volum derselben zu und die Temperatur der Masse steigt bald auf 100°, wodurch das überschüssige Wasser als Dampf entweicht. (Schon DE LUYNES giebt an, dass geschmolzene Borsäure in Berührung mit einer geringen Menge Wasser aufschwillt, wobei die Temperatur bis 98° steigt. Auch EBELMEN hat bereits diese Wärmeentwickelung beobachtet.) Krystallisirte und gepulverte Borsäure löst sich rasch unter Temperaturerniedrigung in Wasser. 1 Aeq. (62 g) absorbirt bei 15° 2187 Cal., indem sie dabei eine nahezu gesättigte Lösung giebt. Wenn man der letzteren die halbe Menge des Wassers, welches sie bereits enthält, zusetzt, so findet noch eine geringe Temperaturerniedrigung statt, welche ungefähr für das Aequivalent der gelösten Säure —241 Cal. entspricht. Um die Hydratationswärme der wasserfreien Säure zu bestimmen, genügt es eine bestimmte Menge geschmolzener und gepulverter Säure in Wasser zu lösen. Die Temperaturänderung, welche man beobachtet, ist die Differenz zwischen der Temperaturerhöhung in Folge der Hydratation des Anhydrids und der Temperaturerniedrigung in Folge der Lösung des Säurehydrates. Um jene zu berechnen, muss man deshalb 3187 Cal. zur direct gefundenen Wärmemenge addiren. Es ergiebt sich, dass durch die Verbindung von 1 Aeq. Borsäureanhydrid mit 3 Aeq. Wasser + 6300 Cal. entwickelt werden bei 14°. Man kann auch gepulvertes Anhydrid in eine gesättigte Lösung der Säure bringen. Sie nimmt hierbei fast momentan ihr Hydratwasser auf und die hierbei beobachtete Temperaturerhöhung ist nur das Resultat dieser Hydratation. Hierbei löst sich allerdings in Folge der Wärmeentwickelung ein kleiner Theil des Hydrates auf, doch kann man dies leicht in Rechnung ziehen. Vf. fand nach dieser Methode bei 15° +6208 Cal. Bei der Auflösung der Borsäure wird also ungefähr die Hälfte der Wärme absorbirt, welche durch ihre Hydratation entwickelt wird, und hieraus erklärt sich, dass, wenn man das Anhydrid in einer grösseren Menge Wasser löst, nur eine geringe Temperaturerhöhung eintritt. Die spec. Wärme des Borsäurehydrates, mit Hülfe der Person'schen Formel und aus der spec. Wärme des Anhydrids (0,23743 nach REGNAULT) berechnet, ist gleich 0,353516. Diese Zahl gestattet diejenige Temperatur zu berechnen, welche eintreten müsste, wenn bei Mischung des Anhydrids mit der zu seiner Hydratation genau erforderlichen Menge Wasser alle Wärme nur zur Temperaturerhöhung des entstandenen Hydrates verwendet würde. Man findet auf diese Weise 283°. Nun aber wird ein Theil der Wärme zur Erwärmung des Gefässes verbraucht, doch bleibt immer noch eine hinreichende Menge übrig, um bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Wasser dasselbe sogleich zum Sieden zu bringen und als Dampf zu verjagen. Die Dichte des Anhydrids wurde gefunden bei 0° 1,8766, bei 12° 1,8476, bei 80° 1,6988; die Dichte des Hydrates bei 0° 1,5463, bei 12° 1,5172, bei 60° 1,4165, bei 80° 1,3828. Hieraus berechnet sich der Ausdehnungscoefficient zwischen 12 und 80° 0,0014785 und zwischen 12 und 60° 0,0015429. Betrachtet man das Hydrat als aus Anhydrid und festem Wasser bestehend, so berechnet sich die mittlere Dichte desselben mit Hülfe der bekannten Formel gleich 1,3004. Hieraus folgt, dass bei der Hydratation eine Volumverminderung stattfindet. Diese entspricht einer Wärmeentwickelung und der Werth derselben ist 0,15912. Die Contractionswärme berechnet sich aus diesen Daten für das Aequivalent = +2983 Cal. Die Contraction entspricht daher nur einem Theile der bei der Hydratation frei werdenden Wärme. Was die Temperatur betrifft, auf welche hierdurch das Hydrat ohne Volumcontraction, also unter Beibehaltung der Dichte 1,3003 gebracht werden könnte, so beträgt diese 136°. Allein man kann dies nicht durch eine Dichtebestimmung bei dieser Temperatur verificiren, da das Hydrat, schon ehe es dieselbe erreicht, einen Theil seines Wassers verliert. Für die oben erwähnten Correctionen ist es nöthig, genau das Lösungsgesetz der Borsäure bei verschiedenen Temperaturen zu erkennen. Vf.

hat hierüber Versuche angestellt, und die folgenden Zahlen bezeichnen die Menge Säure, welche sich in 1 l Wasser löst:

	Hydrat	Anhydrit		Hydrat	Anhydrit
Bei 0° . . .	19,47	11,00	Bei 62° . . .	114,16	64,50
„ 12° . . .	29,20	16,50	„ 80° . . .	168,15	95,00
„ 20° . . .	39,92	22,49	„ 102° . . .	291,16	164,50
„ 40° . . .	69,91	39,50			

Diese Zahlen entsprechen einer sehr regelmässigen Curve, deren Convexität der Axe der Temperaturen zugekehrt ist und welche sich durch die empirische Gleichung:

$$y = 19{,}4 + 0{,}63686\,t + 0{,}016608\,t^2 - 0{,}00001604\,t^3$$

ausdrücken lässt. — Die Borsäure löst sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure leichter auf als in reinem Wasser; es scheint aber hierbei keine Verbindung beider Säuren einzutreten. Die geschmolzene und gepulverte Borsäure absorbirt Salzsäure bei keiner Temperatur zwischen —6° und derjenigen, bei welcher sie erweicht. Schliesslich macht Vf. noch darauf aufmerksam, dass die Wärmeentwickelung bei der Wasseraufnahme des Borsäureanhydrids sich sehr gut zu einem *Vorlesungsversuche* eignet. Nimmt man 100 g gepulverter Säure und 125 g Wasser, so lässt sich in wenigen Minuten ein Stab leicht flüssigen Metalles zum Schmelzen bringen, während zugleich reichliche Mengen von Dampf entweichen. (C. r. **85**. 1069.)

R. Böttger, Ueber den *Nachweis geringer Spuren von Blausäure*, als *Vorlesungsversuch*. Um auf einfache Art zu beweisen, dass in den bitteren Mandeln, in den Kernen der Pflaumen, Kirschen, Pfirsichen etc. keine freie Blausäure präexistire, sondern erst gebildet werde beim Erhitzen derselben mit Wasser, bringe man in eine ungefähr 2 l haltende Glaskugel einige frisch gestossene bittere Mandeln, und hänge hierauf einen langen mit Guajakharztinctur (aus 5 g Guajakharz und 100 cc Alkohol bereitet) zuvor getränkten und wieder getrockneten Streifen schwedischen Filtrirpapiers, welcher durch 2000fach verdünnte Kupfervitriollösung gezogen worden, darin auf. Der weisse Papierstreifen wird dabei völlig unverändert bleiben, sich aber in wenig Augenblicken intensiv blau färben, wenn auch nur eine einzige zerstossene bittere Mandel, mit Wasser erwärmt, in die Glaskugel geschüttet wird, in Folge der dabei sich entwickelnden Blausäure. (Pol. Notizbl. **33**. 15.)

3. Anorganische Chemie.

E. Monier, *Einwirkung der Oxalsäure auf kieselsaures Natrium*. In ein grösseres Gefäss wurden 500 ccm einer Natronwasserglaslösung von 32° B. und darauf langsam 1 l Oxalsäurelösung von 4° B. (oder 75 g der Säure in 1 l destillirtem Wasser gelöst) gebracht. Beide Flüssigkeiten mischen sich nicht; es entsteht sofort eine sehr widerstandsfähige Schicht von abgeschiedener Kieselsäure, welche die Säure von dem Silicate trennt. Nach einer Stunde beobachtet man schon eine reichliche Menge Krystalle von oxalsaurem Natron, welche etwa ½ mm lang sind und die Oberfläche der Kieselsäureschicht bedecken. Nach 24 Stunden haben die Krystalle eine Länge von 7—8 mm angenommen und damit ungefähr das Maximum ihrer Grösse erreicht. Die Kieselsäureschicht nimmt stetig an Dicke zu unter Bildung neuer paralleler Schichten und erlangt dadurch eine so grosse Widerstandsfähigkeit, dass sie nach etwa 14 Tagen ein Gewicht von 500—600 g tragen kann ohne zu zerbrechen. Hierbei traten dialytische Erscheinungen ein, ähnlich wie bei der Anwendung von Pergamentpapier. Nach 2 Monaten hatte die Kieselsäureschicht eine Dicke von 7—8 mm angenommen. Die Oxalsäurelösung wurde nach drei Monaten durch eine andere ersetzt, welche nur 30 g Säure im Liter enthielt, und in Folge dessen nahm die Härte der Schicht immer mehr zu. Auf der oberen Fläche derselben beobachtet man Lamellen von wasserhaltigem Quarz und an der unteren Fläche die Bildung von Stalaktiten aus pulverförmiger Kieselsäure. Der Quarz war härter als Glas; beim Erhitzen decrepitirte er wie Kochsalz und verwandelte sich in einen sehr weissen Sand. Er löste sich in siedender Kalilösung. Die durchscheinenden Kieselsäurelamellen werden in trockener Luft opak, nehmen aber ihre Durchsichtigkeit in Wasser wieder an. Die Dichte ist 1,97. Die an der unteren Fläche der Schicht ausgeschiedene pulverförmige Kieselsäure war nach dem Trocknen so hart, dass sie zum Poliren von Glas benutzt werden konnte. Vf. wird die Versuche unter Anwendung verschiedener Metallsalze an Stelle der Oxalsäure fortsetzen. (C. r. **85**. 1053.)

E. Varenne und **E. Hebré**, *Darstellung von reinem Wasserstoffe*. Die Vff. waschen den Wasserstoff durch eine Lösung von 100 g Kaliumdichromat in 1000 g Wasser und 50 g conc. Schwefelsäure. Versuche haben gezeigt, dass er hierdurch von allen den Gasen, welche unter Anwendung unreiner Materialien beigemengt sein können, befreit wird. Es wurde ein Gemenge von reinem Wasserstoffe mit Arsen-, Schwefel-, Antimon-, Kohlen- und Siliciumwasserstoffe dargestellt und alle die Beimengungen waren, nachdem man das Gas unter einem Drucke von 20 cm durch die Chromsäuremischung hatte streichen lassen, beseitigt.

Ein nachträgliches Waschen durch Kalilauge ist nicht nöthig, um die Kohlensäure, welche dem Wasserstoffe beigemengt sein kann, oder welche durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes entstanden ist, zu beseitigen. Hieraus ergiebt sich, dass das Kaliumdichromat völlig geeignet ist, das zu gleichem Zwecke bereits empfohlene Kaliumpermanganat zu ersetzen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 523.)

Fr. Kessel, Berichtigung in Bezug auf die 1877. 771 citirte Mittheilung: Zur Kenntniss der *Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2000.)

L. Cailletet, Ueber die *Condensation der sogen. permanenten Gase*. Vf. hat seine Versuche (S. 35) fortgesetzt und theilt mit, dass ihm jetzt die Condensation des Stickstoffes, sowie der atmosphärischen Luft gelungen ist. Reiner und trockner *Stickstoff* bei +13° auf 200 Atmosphären comprimirt und dann rasch ausgedehnt condensirt sich sehr deutlich. Der Raum erfüllt sich zuerst mit einer Masse, welche Aehnlichkeit mit einer pulverisirten Flüssigkeit hat und deren Tröpfchen deutlich sichtbar sind. Darauf zieht sich die Flüssigkeit mehr und mehr vom Rande der Röhre zurück und bildet zuletzt eine verticale Säule, die in der Axe der Röhre liegt. Die Dauer des ganzen Versuches beträgt etwa 3 Secunden. Nachdem die Verdichtung des Sauerstoffes und Stickstoffes gelungen ist, versteht sich die der *Luft* von selbst. Indess erschien es dem Vf. doch interessant, einen directen Versuch darüber anzustellen, welcher, wie vorauszusehen war, vollkommen gelang. Die Luft war vorher getrocknet und vollständig von Kohlensäure befreit worden.

Der *Wasserstoff* ist immer für das am wenigsten coercible Gas gehalten worden. Es ist auch dem Vf. bis jetzt nicht gelungen, eine vollständige Verdichtung desselben zu bewirken, indessen konnten doch ganz unzweifelhafte Andeutungen einer solchen beobachtet werden. Man hatte das Gas auf 280 Atmosphären comprimirt u. dann rasch sich ausdehnen lassen, worauf sich ein äusserst feiner Nebel bildete, der aber sehr bald wieder verschwand. Dieses am 31. Dec. vorigen Jahres gewonnene Resultat, welches von Berthelot, Deville und Mascart mit in Augenschein genommen wurde, beweist, dass auch der Wasserstoff zu den condensirbaren Gasen gerechnet werden muss. (C. r. **85**. 1270.)

Dumas, Beobachtungen über die *wahrscheinliche Dichte des flüssigen Sauerstoffes*. Indem Vf. den Sauerstoff als zur Gruppe des Schwefels gehörig betrachtet und für die isomorphen Körper das gleiche Atomvolum annimmt, schliesst er, da das Atomvolum des Schwefels $\frac{32}{2}$ ist, dass das des Sauerstoffes $\frac{16}{1}$ sein muss und dass demnach die Dichte des flüssigen oder festen Sauerstoffes $\frac{16}{16}$, d. h. gleich der des Wassers sein wird. Da diese Erwägungen von Nutzen sein können, um den Raum zu berechnen, den der flüssige Sauerstoff in dem Pictet'schen Apparate einnimmt, so hat Vf. Letzterem hiervon Mittheilung gemacht. Hierauf ist ihm die folgende Antwort zugegangen:

R. Pictet, Ueber die *Dichte des flüssigen Sauerstoffes*. Vf. bestätigt die Richtigkeit der theoretischen Annahmen von Dumas. Diese Bestätigung kann folgendermaassen ausgeführt werden. Man kennt durch directe genaue Messungen 1. das Gesammtvolum des leeren Entwickelungsgefässes und das Volum des unzersetzten chlorsauren Kalis, 2. die Temperatur des Gefässes im Augenblicke der Zersetzung, 3. das Volum der Röhre, in welcher sich die Condensation vollzieht, 4. den Manometerdruck vor der Condensation und nach derselben, 5. die Abnahme des manometrischen Druckes nach 2 oder 3 Oeffnungen des Ausströmungshahnes bis zu dem Momente, wo der Sättigungspunkt erreicht ist u. nach welchem sodann der Sauerstoff gasförmig ausströmt. Diese verschiedenen Daten in Verbindung mit der Dampfdichte, dem Drucke und der Temperatur haben den Vf. zu der Schlussfolgerung geführt, dass eine Differenz von 74,26 Atmosphären am Manometer die der Condensation des Sauerstoffes in der Röhre entsprechende Druckvariation repräsentirt. Diese Variation wurde bei den drei letzten Versuchen genau beobachtet. Die Menge des flüssigen Sauerstoffes, welche sich in der Röhre befand, betrug 45,467 g, entsprechend einem Volum von 46,25 ccm. Es ist möglich, dass der oberste Theil der engen Röhre nicht mit Flüssigkeit gefüllt war, wodurch sich wohl die Differenz von 0,8 g erklärt. Uebrigens besitzen die sehr flüchtigen Flüssigkeiten eine so grosse Ausdehnung, dass man nothwendig die Temperatur, bei welcher man die Beobachtung anstellt, genau kennen muss, um die wahre Dichte daraus zu berechnen. Wie dem auch sein möge, so kann man doch die obigen Zahlen als eine hinreichend genaue experimentelle Bestätigung jener theoretischen Schlussfolgerungen ansehen.

Hieran knüpft Vf. noch folgende Mittheilung. Bei einem des Abends ausgeführten Versuche wurden die ausströmenden Sauerstoffstrahlen durch elektrisches Licht beleuchtet, welches durch einen parabolischen Reflector parallel gemacht war. Den erleuchteten Sauerstoffstrahl beobachtete man durch zwei Nicol'sche Prismen. Hierbei zeigte sich durch zwei übereinstimmende Beobachtungen, dass das Licht stark polarisirt war, woraus man schliesst, dass in dem Flüssigkeitsstrahle feste Staubtheilchen, wahrscheinlich kleine Sauerstoffkrystalle vorhanden, waren. (C. r. **86**. 37.)

4. Organische Chemie.

Al. Naumann, Ueber *Destillation von Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin durch eingeleiteten Wasserdampf.* Forts. von S. 20. Im Mittel wurden folgende Resultate erhalten:

	Temperatur der Flüssigkeit	Temperatur des Dampfes	Auf 100 ccm bez. g destillirtes Wasser:
Nitrobenzol und Wasser	98,5°	99,05°	699,5 ccm
Aethylbromid und Wasser	36,5	36,5	1,355
Aethylbenzoat und Wasser	98,7	99,06	580,6
Naphtalin und Wasser	97,75	99,1	545 g

(Ber. Chem. Ges. **10**. 2014.)

H. Beckurts und **R. Otto**, Weitere Beiträge zur Kenntniss der *α-Dichlorpropionsäure.* Mit Wasser auf 120—150° erhitzt, zerlegt sie sich glatt in Brenztraubensäure u. Salzsäure; ihr Aethyläther verhält sich ebenso. Mit Silberoxyd oder kohlens. Silberoxyd zerfällt sie, wie die Vff. früher gezeigt, zuerst in Monochlorakrylsäure, dann in Brenztraubensäure und schliesslich in Kohlensäure und Essigsäure. Klimenko giebt an, dass der Dichlorpropionsäureäthyläther mit Ag_2O vor dem Zerfallen in Kohlensäure und Essigsäure zuerst Carbacetsäure liefere, die Vff. haben jedoch diese Angabe nicht bestätigt gefunden. Sie theilen endlich mit, dass ihre frühere Angabe über den Erstarrungspunkt der Säure (—8°) nicht richtig ist, indem sie einige Male die Erstarrung bei etwa —3° beobachteten, wogegen dieselbe in anderen Fällen selbst in einer Kältemischung u. nach dem Hinzufügen einer kleinen Menge der festen Säure nicht gelingen wollte. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2037.)

A. Bauer und **J. Schuler**, Vorläufige Mittheilung über eine *Synthese der Pimelinsäure.* Dieselbe wurde durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Amylendicyanid erhalten. Letzteres entsteht durch Wechselwirkung von Cyankalium und Amylenbromid. Man liess den Versuch aber nicht zu Ende gehen, weil sich das Dicyanid während desselben leicht zersetzt. Deshalb liess man die Einwirkung des Kaliumhydroxydes schon während der Reaction vor sich gehen. Die Entstehungsgleichung ist:

$$C_5H_{10}(CN)_2 + 2KHO + 2H_2O = C_5H_{10}(COOK)_2 + 2H_3N.$$

(Ber. Chem. Ges. **10**. 2031.)

W. v. Miller, Zur Geschichte der *Methylcrotonsäure.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 2036.)

L. Henry, Ueber die *Aetherbildung der organischen Säuren mittels Salzsäure.* (Ber. Chem. Ges. **10**. 2041.)

Fr. Kessel, Ueber *gebromte und gechlorte Essigsäure-Aethyläther.* Zu einem zweifach gebromten Essigsäure-Aethyläther, welcher beide Bromatome im Aethylreste enthält, $CH_3—CO.OCHBr—CH_2Br$, gelangt man durch Einwirkung von Brom auf das Aethylidenchlorüracetat, $CH_3—CO.OCHCl.CH_3$. Voraussichtlich wird sich die ganze Reihe der gebromten Essigäther so darstellen lassen. — Durch Einwirkung von Chlor auf das Aethylidenchlorüracetat wurde ein dreifach gechlorter Essigäther, $C_5H_5O_3.C_3Cl_3H_3$, erhalten, bei welchem die Vertheilung der Chloratome wahrscheinlich der Formel $CH_3-COO—CHCl—CHCl_2$ entspricht. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1994.)

F. Krafft, Ueber die *Destillation des Ricinusöles im luftverdünnten Raume.* Hierbei erhält man zuerst Oenanthol und dann ein krystallisirendes neues Glied der Oelsäurereihe, dessen Formel wahrscheinlich $C_{11}H_{20}O_2$ ist. Dasselbe liefert beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Nonylsäure und giebt mit Brom ein krystallinisches Additionsproduct. Vielleicht lässt sich zu ihm auch Wasserstoff addiren und dadurch die gesättigte Säure $C_{11}H_{22}O_2$ erhalten, während andererseits Wasserstoffentziehung zu einer ebenfalls noch unbekannten Homologen der Stearolsäure führen würde. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2034.)

H. Beckurts und **R. Otto**, Zur Kenntniss *des festen Dichlorpropionitrils.* Es ist den Vffn. gelungen, das flüssige Nitril in die feste Modification umzuwandeln. Wird jenes mit Kalium, Natrium oder Natriumamalgam am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, so bildet sich unter Abspaltung von Cyan und Chlor als Cyanmetall, resp. Chlormetall, festes, bei 73,5° schmelzendes Dichlorpropionitril. Die Menge des so entstehenden Disubstitutes ist eine verhältnissmässig geringe, da ausser den angegebenen Zersetzungsproducten vorwiegend dunkelbraun gefärbte, zum Theil in Wasser lösliche, zum Theil in diesem, sowie auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche amorphe Körper gebildet werden. Vff. vermuthen hiernach, dass das feste Disubstitut sich ebenso zu dem flüssigen verhält, wie das zuerst von Frankland und Kolbe (1848. 373) durch Einwirkung von Kalium auf Propionitril dargestellte sogen. Kyanäthin zu dem Cyanäthyl, d. h. ein Chlorsubstitutions-

product des Kyanäthins ist, und sind damit beschäftigt, diese Annahme experimentell zu prüfen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann sich das flüssige Dichlorpropionitril in die feste Modification umwandeln. Eine Portion des reinen flüssigen Disubstitutes erstarrte in einem nicht völlig schliessenden Gefässe unter Abspaltung reichlicher Mengen von HCl innerhalb mehrerer Monate fast vollständig zu reinem festen Dichlorpropionitril. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung vor sich geht, zu fixiren. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2040.)

S. E. Phillips, Eine Studie über die *Cyanverbindungen*. (Chem. N. **36**. 238.)

F. Beilstein u. **A. Kurbatow**, Ueber das *Verhalten einiger Nitrokörper gegen Schwefelwasserstoff*. Um zu erfahren, welche Nitrogruppe in Dinitrokörpern beim Reduciren zuerst in die Amidogruppe übergeführt wird, haben die Vff. Versuche mit *Dinitrochlorbenzol*, $\overset{1}{C_6}H_3\overset{2}{Cl}(\overset{4}{NO_2})(NO_2)$ (Schmelzp. 52°) angestellt. Durch Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart von Ammoniak) konnte keine Reduction bewirkt werden, sondern das Chlor wurde gegen Schwefel ausgetauscht und nan erhielt *Tetranitrophenylsulphid*, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. Dasselbe bildet gelbe Nadeln, ist schwer löslich in Eisessig, gar nicht löslich in Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff; Schmelzpunkt 190°. Dieses giebt mit rauchender Salpetersäure auf 120° erhitzt ein Sulphon $[C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$(?). Die überraschende Thatsache, dass ein Dinitrokörper durch Schwefelwasserstoff zunächst keine Reduction erleidet, sondern dass bei Gegenwart von Ammoniak das Schwefelammonium substituirend wirkt, bestätigt sich auch bei Anwendung von KHS und K_2S. Vermuthlich entsteht im ersten Falle ein Mercaptan, das aber unter den obwaltenden Umständen sofort in H_2S und das Sulphid zerfällt. Diesen Anschauungen widersprechen die vor Kurzem von Willgerodt mitgetheilten Beobachtungen (1877. 774). *Nitroparadichlorbenzol*, $\overset{1}{C_6}H_2\overset{4}{Cl}\overset{2}{Cl}(NO_2)$ (Schmelzp. 55°) giebt mit Alkohol NH_3 und H_2S behandelt *Chlornitrophenylmercaptan*, $\overset{1}{C_6}H_3(\overset{4}{SH})\overset{2}{Cl}(NO_2)$. Dasselbe entsteht bei Anwendung von KHS, während mit alkoholischem Schwefelkalium *Dichlordinitrophenylsulphid*, $[C_6H_2Cl(NO_2)]_2S$ entsteht. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1992.)

C. Liebermann, Zur *Formel des Chinhydrons*. Bemerkung gegen Wichelhaus (S. 50). (Ber. Chem. Ges. **10**. 2000.)

R. Nietzki, Zur Kenntniss des *Chinhydrons*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2003.)

H. Wichelhaus, Zur *Chinhydronformel*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2005.)

H. Hunnius, Ueber *Acetophenonderivate*: Acetophenonbromür, Nitroacetophenonbromür, Amidoacetophenon, Metanitrobenzoësäure, Acetophenonalkohol und Acetophenondibromür. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2006.)

P. Schwebel, Ueber *aromatische Hydantoine*. 1. Mitth. Durch Einwirkung von Harnstoff auf Phenylglykokoll wurde *Phenylhydantoin*, $CO<\overset{NH—CO}{N(C_6H_5)CH_2}$, erhalten. Die Ueberführung desselben in Phenylhydantoinsäure ist nicht gelungen. — In gleicher Weise hat Vf. auch Harnstoff auf Paratolylglykokoll einwirken lassen und wird die Resultate später mittheilen. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2045.)

W. H. Perkin, Ueber einige *von Homologen der Zimmtsäure abstammende Kohlenwasserstoffe*. Diese wurden nach F. Binder durch Behandlung der Bromwasserstoffsäuren mit Basen dargestellt. Statt Wasser wurde übrigens Eisessig zum Lösen der Bromwasserstoffsäuren verwendet. Die als Ausgang dienenden Säuren waren Hydrobromcumenylakrylsäure, $C_{13}H_{15}BrO_2$, Schmelzp. 85—87° C.; die analoge Crotonsäure, $C_{13}H_{17}BrO_2$, flache, schiefe Prismen, Schmelzp. 148—150° C., und die correspondirende Angelicasäure, $C_{14}H_{19}BrO_2$. Die erste Säure gab bei Behandlung mit kalter Sodalösung Isopropylvinylbenzol, Siedepunkt 203—204° C., spec. Gew. 0,8902 bei 15°. Mehrere Stunden auf 150° erhitzt, verwandelt es sich in eine feste durchsichtige Masse; die nämliche Umwandlung geht langsam vor sich bei gewöhnlicher Temperatur im Tageslichte. Sein Dibromid schmilzt bei 71°. Die zweite Säure liefert bei ähnlicher Behandlung Isopropylallylbenzol, Siedep. 229—230° C., spec. Gew. 0,890 bei 15°; es wird nicht fest durch Erhitzen. Seine Entstehung lässt sich darstellen durch

$$C_6H_4(C_3H_7)CH{=}CH.CH_2COOH = C_6H_4(C_3H_7)CH{=}CHCH_3 + CO_2$$

oder

$$C_6H_4(C_3H_7)CH_2CHBr.CH_2COOH = C_6H_4(C_3H_7)CH{=}CHCH_3 + HBr + CO_2.$$

Das Dibromid schmilzt bei 59° und krystallisirt beim Abkühlen zu schönen Krystallen. Die dritte Säure liefert Isopropylbutenylbenzol, Siedep. 242—243° C., spec. Gew. 0,8875 bei 15°, das sich bei längerer Berührung mit der Luft verharzt. Das Dibromid schmilzt bei 77°, Allylbenzol siedet bei 174—175° C., hat ein spec. Gew. von 0,918 bei 15° uud verändert sich nicht bei 60stündigem Erhitzen auf 160—200°. Das krystallinische Dibromid schmilzt bei 67°. Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von L. Rügheimer (1874. 420) erhalten worden. Butenylbenzol siedet bei 186—187° C. Dieser Körper ist isomer mit dem von B. Aronheim (1873. 149) gewonnenen Phenylenbutylen. (Chem. N. **36**. 211; Ber. Chem. Ges. **10**. 2050.)

Th. Dietl und **V. Merz**, Ueber *Derivate des Naphtochinons. Oxynaphtochinon* (sog. *Naphtalinsäure*) wird vortheilhaft durch Kochen von Diamidonaphtol mit Natronlösung erzeugt und durch Salzsäure abgeschieden. Es giebt ein Monobromderivat, $C_{10}H_4Br(OH)O_2$, dessen Salze leicht krystallisiren und schön gefärbt sind. Mit überschüssigem Brom und Jod entstehen höher bromirte Naphtalinsäuren. Ferner wurde eine *Nitronaphtalinsäure* erhalten, die für sich wie in ihren Salzen schön krystallisirte. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2034.)

G. Goldschmiedt, Ueber das *Idryl*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2022; C.-Bl. 1877. 585.)

R. Nietzki, Ueber *Methylchinizarin*. Dasselbe wurde aus Hydrotoluchinon und Phtalsäureanhydrid mit überschüssiger Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisirt in langen rothen büschelförmigen Nadeln, ist isomer mit Chrysophansäure, aber nicht identisch, wovon sich Vf. direct überzeugt hat. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2011.)

M. Dunin v. Wassowicz, Ueber die *Färbungen des Pfefferminzöles durch Chloralhydrat*. Vor einigen Jahren beobachtete Jehn die Rothfärbung des Pfefferminzöles mit Chloralhydrat (1873. 608). Hager erklärte dieselbe für irrthümlich, Jehn aber hielt seine Behauptung aufrecht. Vf. hat nun bei verschiedenen deutschen, englischen u. amerikanischen Sorten Pfefferminzöl und unter Anwendung von reinem Chloralhydrat die Reaction nicht beobachten können; dagegen zeigte sich, wenn das Chloralhydrat nicht völlig frei von Salzsäure war, fast bei allen Proben eine röthliche, bei einigen eine gelblich braune Färbung. Mit demselben unreinen Chloralhydrat gab auch sehr gutes Anisöl alsbald eine violette Färbung. (Arch. Pharm. [3] **11**. 510.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

M. Traube, Die *chemische Theorie der Fermentwirkungen und der Chemismus der Respiration*. Antwort auf die Aeusserungen von Hoppe-Seyler, C.-Bl. 1877. 440. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1984.)

H. Quincke, Ueber die *Wirkung kohlensäurehaltiger Getränke*. Bei gleichmässiger Kost und Lebensweise wurden an mehreren ganz oder fast gesunden Personen längere Versuchsreihen in der Art angestellt, dass sie des Morgens eine bestimmte Menge von Wasser genossen, welches abwechselnd mit Kohlensäure imprägnirt und frei von derselben war. Es zeigte sich, dass die Mittelzahlen des in 3 Stdn. nach dem Trinken entleerten Urins grösser waren, wenn kohlensäurehaltiges, als wenn kohlensäurefreies Wasser getrunken war. Da die resorbirten Kohlensäuremengen im Vergleiche zu dem physiologischen Kohlensäure-Wechsel des Blutes verschwindend klein sind, so kann es sich bei der durch kohlensaures Wasser verstärkten (oder beschleunigten) Diurese nicht um eine Wirkung der resorbirten Kohlensäure, sondern nur entweder um eine reflectorische Beeinflussung der Nieren von den Magennerven her, oder um eine Beschleunigung der Wasserresorption im Magen, resp. Darm durch die Kohlensäure handeln. Dass Letzteres der Fall war, zeigt Vf. durch folgendes. Nach dem Genusse von Brausepulver mit sehr wenig Wasser zeigte sich keine Vermehrung der Urinausscheidung, wie sie hätte eintreten müssen, wenn die Kohlensäure reflectorisch vom Magen her die stärkere Diurese verursachte. Auch die übrigen Erscheinungen nach dem Genusse von kohlensäurehaltigen Getränken führt Vf. hauptsächlich auf die durch die Gegenwart der Kohlensäure beschleunigte Resorption zurück (schnell vorübergehende Plethora, schnellerer Uebertritt des in der Flüssigkeit etwa enthaltenen Alkohols etc.). Versuche, die an einem Magenfistelhunde mit Einleitung von Sodawasser angestellt wurden, ergaben fast gar keinen Einfluss auf Blutdruck und Puls, Verlangsamung und Vertiefung der Athmung (in Uebereinstimmung mit S. Mayer und Preibram). Die zuweilen beobachtete Pulsverlangsamung wird auf mechanische Ausdehnung des Magens bezogen, die, wie M. und P. zeigten, Pulsverlangsamung reflectorisch verursacht. (Arch. f. exp. Path. **7**. 101; Med. C.-Bl. **15**. 928.)

R. Perret, Neues Verfahren zur *Extraction des Scammoniumharzes*. Man behandelt das gepulverte rohe Scammonium, welches in der Regel 25—40 p. c. fremde Substanzen (Kalk, Sand, Thon) mit dem Farbstoffe verbunden enthält, mit siedendem Alkohol bis zur Erschöpfung und sättigt das schwarze dicke alkoholische Extract, welches eine schwach alkalische Reaction besitzt, genau mit einigen Tropfen Schwefelsäure, worauf es sich unter Entstehung eines gefärbten Lackes sofort trübt, während die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Man filtrirt, destillirt den Alkohol aus dem Filtrate ab und trocknet den harzigen Rückstand auf dem Sandbade bei etwa 104° rasch ein. In noch heissem Zustande wird es auf eine Marmorplatte ausgegossen und nach dem Erstarren gepulvert. Das ganze Verfahren ist sehr einfach und rasch auszuführen und giebt ein vollständig weisses, reines, sehr trocknes Product. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 522.)

7. Analytische Chemie.

J. König und **L. Mutschler**, Ueber die *Bestimmung des im Wasser gelösten freien Sauerstoffes und den Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers*. Vergleichung der Schützen-

berger'schen Methode (hydroschwefligs. Natron, ammoniakalische Kupferlösung u. Indigolösung) mit denen von Mohr und Bunsen. Die erste erwies sich als unsicher und wenn man von der letzten absehen will, so ist die Mohr'sche Methode (Bindung des Sauerstoffes an Eisenoxydul in ammoniakalischer Flüssigkeit und Zurücktitriren mit Chamäleon) exacter, sicherer und dabei nicht zeitraubender. Es wurden verschiedene Wässer der Stadt Münster mit folgenden Resultaten untersucht:

Bezeichnung des Brunnens	Gehalt des Wassers pr. Lit. in Milligrm.				Bemerkungen	Sauerstoff pr. Liter cc
	Abdampfrückstand trocken	organische Substanz*	Chlor	Salpeters.		
1. Stienen	1640,8	142,2	180,8	70,4	ammoniakh.	3,60
2. Lamberti-Kirche	1732,2	94,8	234,0	149,3	—	3,57
3. Fechtrup	1760,0	252,8	273,0	171,1	viel Ammoniak u. salpetr. Säure	3,57
4. Cramer	3095,2	158,0	588,5	nicht bestim.	—	4,82
5. Versuchsstations-Brunnen	470,0	31,6	19,5	gering	—	2,97
6. Wasser aus einem stehenden Teiche	513,0	82,6	49,5	1,3	ammoniakh.	3,70

(Ber. Chem. Ges. **10**. 2017.)

H. Hager, *Unterscheidung der Kunstbutter von der Kuhmilchbutter.* Zahlreiche vergleichende Versuche führten den Vf. zu der Ueberzeugung, dass es zur Unterscheidung der genannten Butterarten kaum eine andere Raection giebt als die durch den Geruchssinn. Eine derartige Probe ist bereits früher (1875. 286) beschrieben. Die zweite Geruchsreaction ist folgende: In ein Glaskölbchen giebt man 1 Vol. des klar abgesetzten warmen flüssigen Butterfettes und 2 Vol. einer Mischung von 1 Vol. reiner conc. Schwefelsäure mit 2 Vol. eines 95—98proc. Weingeistes. Man setzt dem Kölbchen ein gläsernes Dampfleitungsrohr auf und erhitzt mit einer Weingeistflamme bis zum Aufkochen, um 2—3 cc Destillat, welches man in einem Reagircylinder sammelt, zu erlangen. Einige Tropfen des Destillates auf der Hand zerrieben und mit dem Geruchsinne geprüft ergaben bei der Milchbutter einen angenehmen Butteräthergeruch, Rumgeruch, bei der Kunstbutter keinen Butteräthergeruch, sondern einen einigermaassen obstähnlichen Geruch und hintennach den unangenehmen Geruch nach altem Talg. Zu bemerken ist, dass das zum Versuche verwendete Butterfett völlig abgesetzt haben muss und keine Caseïnpartikel enthalten darf. (Pharm. Centralh. **18**. 412.)

A. Houzeau, Verbesserungen einiger *analytischen Methoden*. 2. Theil *Acidimetrie*. Forts. vgl. 1877. 313 u. 615. (J. Pharm. Chim. [4] **26**. 470.)

8. Technische Chemie.

Kollmann, *Photometrische Temperaturbestimmung.* Durch eine Mittheilung von von Tunner ist es zuerst bekannt geworden, dass man auf einem russischen Schienenwalzwerke eine einfache photometrische Methode benutzt, um die Eisenbahnschienen stets auf ganz genau gleiche Längen zu schneiden. Das Verfahren wird bis jetzt in Deutschland nur in ganz vereinzelten Fällen benutzt, und es ist deshalb wichtig, diese überaus einfache Methode anzugeben. Man beobachtet die glühenden Schienen durch ein dunkles Glas und sobald sich dieselben auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt haben, können sie durch das Glas nicht mehr gesehen werden. Nimmt man z. B. ein tiefblaues oder ein orangegelbes Glas, so ist die Schiene noch ganz rothglühend in dem Augenblicke, wo das von ihr ausgestrahlte Licht in dem dunkeln Glase verschwindet. Es lässt sich nun annehmen, dass der Lichtschein zweier Schienen bei der Beobachtung durch dasselbe dunkle Glas bei gleicher Temperatur der Schiene nicht mehr zu sehen sein wird, und man hat also ein sehr einfaches Mittel, die Schienen stets in derselben Temperatur zu schneiden, indem man jede Schiene nach Beendigung des Walzens so weit sich abkühlen lässt, bis man sie aus bestimmter Entfernung durch das dunkle Glas nicht mehr sieht. Die Farbe des Glases hat man in jedem Falle so zu wählen, dass das Verschwinden des Lichtscheines bei derjenigen Wärme der Schiene eintritt, bei welcher man dieselbe auf genaue Länge schneiden will. Bei guter Be-

*Durch Titriren mit Chamäleonlösung.

obachtung müssen dann alle Schienen stets genau dieselbe Länge erhalten. Der Betriebsbeamte versieht sich zu grösserer Schnelligkeit der Beobachtung einfach mit einer Brille von entsprechend gefärbtem Glase. Man sieht, die Methode ist ähnlich derjenigen, welche seit langer Zeit beim Beobachten der Bessemerflamme benutzt wurde. Allerdings wird die Sicherheit der Beobachtung durch die verschiedene Beleuchtung bei Tage und bei Nacht, sowie bei hellem und dunklem Wetter etwas beeinflusst, indessen muss man bei verschiedener Beleuchtung ein etwas anders gefärbtes Glas nehmen, und die Praxis wird leicht über diese Schwierigkeit hinweghelfen. Jedenfalls lässt sich diese einfache empirische Methode auch beim Schneiden von Laschen, Rundeisen, Porfileisen etc., wo es sehr vielfach auf genau gleiche Längen der Walzstücke ankommt, mit Vortheil anwenden, und es ist zu wünschen, dass die deutschen Walzwerke die Methode adoptiren. Will man die Gleichheit höherer Temperaturen bis zu gewisser Grenze constatiren, so braucht man nur entsprechend gefärbte Gläser anzuwenden, welche man auch durch Aufeinanderlegen mehrerer farbiger Gläser erreichen kann. Es wird sogar für specielle Verhältnisse möglich sein, ein sehr schnell anzeigendes Pyrometer herzustellen, indem man für gewisse Temperaturen, welche einmal mittels des Siemens'schen Pyrometers bestimmt werden müssen, Gläser von ganz bestimmter Färbung vorrichtet, durch welche das Eisenstück bei der betreffenden Temperatur nicht mehr gesehen werden kann. Praktische Versuche werden Weiteres in dieser Richtung erkennen lassen. (B.- u. Hüttenm. Z. **36**. 437.)

H. G. Benrath, Zu P. Ebell's Untersuchungen über *neutrales Glas*. Bemerkungen in Bezug auf die Mittheilung Ebell's über die Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase: C.-Bl. 1877. 632. (Pol. J. **226**. 520.)

Stöckmann, Die *Darstellung von Ferromangan im Hohofen*. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **36**. 431.)

Cavayé's Verfahren zur vortheilhafteren *Ausnutzung des Maises* durch Ausscheidung des Oeles und Verbesserung der Mehlsubstanz. (Pol. J. **226**. 538.)

Göhring's *Bleich- und Färbeapparat für Garnkötzer*.. (Pol. J. **226**. 541.)

A. Sauer und **E. Ador**, Ueber den *Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit*. Nach der Methode von Dumas fanden die Vff. im Mittel 18,45 p. c., was dem wahren Gehalte des Nitroglycerins an Stickstoff 18,5 p. c. so nahe wie möglich kommt, woraus folgt, dass in dem Dynamit nur Trinitrin vorhanden ist. Nach anderen analytischen Methoden wurde beträchtlich weniger Stickstoff gefunden, weil dabei eine Nebenzersetzung eintritt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1982.)

J. Delamare, Verbesserte Beer'sche trockne *chemische Reinigung der Wolle*. (Polyt. J. **226**. 543.)

Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums,

von

Richard Maly.

(Schluss.)

Die hier entwickelte Theorie der Magensäurebildung ist von dem für die Secretion von saurem Harn in Anspruch genommenen Vorgange principiell nicht verschieden. Der Unterschied liegt nur in der Leistungsgrösse; die Nieren bringen es nie zu einer so sauren Flüssigkeit als die Magendrüsen und sie lassen z. B. den Harnstoff noch durchdiffundiren, während derselbe (wenigstens für gewöhnlich) im Magensafte nicht mehr erscheint. Erst hier bei der Annahme von verschieden scharf eingestellten Diffusionsmechanismen wird der Boden der Hypothese betreten.

Für mich ist es nur nothwendig zu zeigen, dass durch Einwirkung von im Blute vorkommenden Substanzen auf Chloride Salzsäure frei werden kann, und das wird im Folgenden geschehen. Die mitzutheilenden Untersuchungen beziehen sich auf die Einwirkung der Natronphosphate (Mono- und Diphosphat) auf Chloride.

Qualitativer Nachweis freier Salzsäure bei Gegenwart von Chloriden.

Es ist bekanntlich nicht leicht, in einer Flüssigkeit, die sauer reagirt u. Chloride enthält, den Nachweis von wirklich vorhandener freier Salzsäure zu liefern, namentlich wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt. Die hierzu empfohlenen Mittel sind jedoch sehr zahlreich und ich habe sie fast alle nacheinander versucht, ohne von den meisten für meine Zwecke befriedigt zu sein. Das Vorhandensein von Phosphorsäure in irgend einer Form stört nämlich viele Reactionen, so z. B. alle, bei denen irgend ein Eisensalz in die Reaction treten soll, aus leicht begreiflichen Gründen. Dann musste die Säurewirkung ausgeschlossen werden, welche schon vom Monophosphat ausgeübt wird, welches bei meinen Reactionen überall in's Spiel kommen musste.

So ist von allen den versuchten Reactionen nur eine als Erkennungsmittel für kleine Mengen freier Säure übergeblieben, und das ist die schöne Farbstoffreaction mit Methylanilinviolet, wie es im Handel vorkommt. Auf dieses Reagens ist meines Wissens zuerst von Witz (Ztschr. f. anal. Chem. 15. 108) aufmerksam gemacht worden und Hilger (das. 16. 118) hat es weiter empfohlen.

Das Methylanilinviolet ist in Wasser löslich und wird in kleiner Menge angewandt, d. h. man setzt zu der Probe, welche auf freie Säure geprüft werden soll, einige Tropfen der mässig stark violet gefärbten Lösung. Bei Gegenwart von kleinen Mengen stärkerer freier Mineralsäuren wird die Flüssigkeit blau, bei noch mehr Säure grün, endlich farblos.

Nach Hilger, welcher technische Zwecke im Auge hatte, verändern Essige von 2 – 4 p. c. die Farbe vom Methylanilinviolet nicht, dagegen färben sogen. Essigsprite das Violet zu Blau. Salzsäurehaltiger Essig zeigte bei $^1/_{10}$ p. c. HCl, mit dem Violet geprüft, sofort eine blaue, bei $^1/_5$ p. c. HCl dagegen eine grüne Färbung. Bei 1 p. c. HCl verschwindet die Farbe gänzlich.

Ich kann die interessante Empfindlichkeit des genannten Farbstoffes für kleine Mengen freier Mineralsäuren nur bestätigen. Vertheilt man mit Methylanilinviolet gefärbtes Wasser in zwei Porcellanschälchen und giebt zum einen noch einen Tropfen $^1/_4$ Normalsalzsäure, so ist deutlicher Unterschied durch eine Färbung gegen Blau hin zu erkennen. Ein Tropfen dieser Säure ist ca. $^1/_3$ mg HCl. Zu 10 ccm gefärbten Wassers gesetzt, macht ein Tropfen dieser Säure allerdings kaum mehr eine Aenderung; wenn man aber im Wasserbade neben einem Vergleichsschälchen ohne HCl abdampft, so ist der Uebergang nach Blau sehr schön und deutlich.

Das Reagens erfüllte ferner die Bedingungen, dass das saure Monophosphat nicht darauf reagirt (während Lackmus davon bekanntlich roth wird), und dass die Gegenwart von Phosphaten in der Lösung überhaupt die Farbenübergänge nicht stört.

Einwirkung von NaH_2PO_4 auf Kochsalz.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen aufeinander ist mittels des Methylanilinviolets sehr deutlich zu beobachten, das Phosphat treibt hier HCl aus. Durch kein anderes qualitatives Mittel dürfte sich gegenwärtig die sich durch nichts äusserlich kundgebende Reaction constatiren lassen. Das Mononatriumphosphat wirkt also noch wie eine Säure, und man hat in der Lösung gleichzeitig die vier Körper:

NaH_2PO_4	NaCl
Na_2HPO_4	HCl.

Man färbt Wasser mit Methylanilinviolet, vertheilt in 3 Porcellanschälchen, setzt zu 1.: NaH_2PO_4, zu 2.: NaCl und zu 3.: beide Salze. Sofort ist bei 3. merk-

liche Neigung zur Blaufärbung bemerkbar, bei 1. und 2. nicht. Sehr deutlich wird der Unterschied beim Einengen im Wasserbade.

Trotzdem wurde beabsichtigt, noch auf andere Weise, vor Allem mit der Wage die freie Säure nachzuweisen. Ich habe dazu die Schichtendiffusion mit darauf folgender quantitativer Analyse der abgehobenen oberen Schichten benutzt, also denselben Weg eingeschlagen, der mir bei dem Beweise von der Zersetzung von Chloriden durch verdünnte Milchsäure (LIEBIG's Ann. 173) nützliche Dienste geleistet hat.

Versuch 1. — Auf den Boden eines ca. 4 cm weiten, 20 cm hohen Glascylinders kam die gemischte Lösung von 2 g NaCl und 4 g $NaH_2PO_4.2H_2O$, worauf vorsichtig, ohne zu mischen, destillirtes Wasser bis oben aufgeschichtet wurde. Nach 14tägigem Stehen wurden die 2 oberen Drittel vom Cylinderinhalte mit einem Heber herausgehoben und darin möglichst sorgfältig alle Bestandtheile quantitativ bestimmt, und zwar in einer Portion Chlor, in einer zweiten Phosphorsäure und in einer dritten Natrium. Zum Zwecke der Trennung des letzteren von Natrium wurde mit reinem essigsauren Eisenoxyd und ein wenig Ammon in der Hitze gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, in der Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und als Na_2SO_4 gewogen.

Durch Vergleichung der erhaltenen 3 Zahlen muss sich ergeben, ob HCl abgespalten und in die oberen Schichten hinaufdiffundirt ist. Die Menge der entstandenen freien Säure wird ausgedrückt sein durch das Plus von HCl, welches überbleibt, wenn man die Bestandtheile in der angewandten Weise als NaH_2PO_4 und NaCl gruppirt.

In 100 ccm analysirter Flüssigkeit waren 0,1237 Chlor, 0,0908 Natrium, 0,0833 P_2O_5.

Daher 0,0833 P_2O_5	brauchen (als NaH_2PO_4)	0,02698 Na
	bleiben noch	0,06388 „
	diese brauchen zu NaCl	0,0984 Chlor
	daher sind übrig	0,0253 „
	oder 26 mg HCl in 100 cc Flüssigkeit.	

Versuch 2. — In je 80 ccm der abgehobenen oberen Hälfte der Flüssigkeit waren 0,1270 Chlor, 0,09524 Natrium, 0,05337 P_2O_5.

Daher 0,0534 P_2O_5	brauchen (als Monophosphat)	0,0173 Na
	bleiben noch	0,0780 „
	diese brauchen	0,1204 Cl
	daher Ueberschuss	0,0066 „

Das Resultat aus diesen Versuchen ist, dass eine allerdings nur sehr kleine, aber doch unverkennbare Menge Salzsäure durch das wie eine Säure wirkende Natriummonophosphat abgeschieden wird und dass in den untersuchten Lösungen vier Körper enthalten sind. Das Gleichgewicht, in das sich diese vier Körper stellen, wird eine Function vielfacher Umstände: des relativen Verhältnisses der angewandten Substanzen, der Verdünnung, der Temperatur sein, und da durch die Schichtendiffusion sich nur ein — unbestimmbar, wie grosser — Theil der vorhandenen HCl-Molekülе ablöst, so kann man das Gleichgewichtsverhältniss der Anzahl der Moleküle der vier Körper in der Lösung nicht bestimmen und die obigen Zahlen haben nicht mehr als eine qualitative Bedeutung.

Diese letztere wird am ersichtlichsten, wenn man sich erinnert, dass das gewöhnliche (alkalisch reagirende) Natriumphosphat durch CO_2 in saures Natriumphosphat und Natriumdicarbonat umgewandelt wird; es muss sonach ein Gemenge der drei Substanzen $NaCl + Na_2HPO_4 + CO_2$ eine gewisse Anzahl freier Salzsäuremoleküle enthalten, aber sie werden geringer noch an Zahl sein als in der Lösung von NaCl und NaH_2PO_4, weil in letzterer die Moleküle von $HNaCO_3$ fehlen, und es wird noch viel günstigerer Diffusionsverhältnisse bedürfen, um so viel HCl-Moleküle abzulösen, dass sie bei Gegenwart der übrigen Substanzen noch nachweisbar sind.

Mit den vorhandenen Mitteln gelingt es, wie ich vorläufig gefunden habe, nicht mehr. Es wurde eine verdünnte Lösung von den zwei Salzen Na_2HPO_4 und NaCl mit CO_2 gesättigt und am Pergamentdialysator in der Art dialysirt, dass das Ganze in einem grösseren, mit CO_2 gefüllten Gefässe stand, oder so, dass während der Diffusion sowohl in die Innen- als Aussenflüssigkeit CO_2 geleitet, beide also dadurch gesättigt und in Bewegung erhalten wurden. Man erhielt so zwar stark sauer rea-

girende Flüssigkeiten; hatte man aber daraus durch Kochen die CO_2 entfernt, so trat bereits die alkalische Reaction vom Na_2HPO_4 hervor und ein Nachweis freier HCl war also nicht zu führen.

Einwirkung von NaH_2PO_4 auf $CaCl_2$.

Bei dem Chlorcalcium sind die Umstände für die Säurebildung günstiger, durch die Vorliebe des Calciums, Di- und Tricalciumphosphat zu bilden; so kann man leicht aus $CaCl_2$ sowohl bei Einwirkung von Na_2HPO_4, als auch von NaH_2PO_4 stark saure Flüssigkeiten erhalten. Dass im letzteren Falle Salzsäure frei wird, geht aus den zunächst mitzutheilenden Versuchen hervor.

Färbt man eine Lösung von reinem mehrfach umkrystallisirten Chlorcalcium mit Methylanilinviolet, vertheilt in zwei Schälchen und setzt zu einem noch etwas Mononatriumphosphat, so wird in diesem die violette Lösung blau, viel auffallender als bei Anwendung von Kochsalz, und engt man im Wasserbade ein, so geht die blaue Farbe in Grün über.

Um durch die Wage eine gewichtliche Nachweisung freier HCl zu erhalten, wurden wieder Diffusionsversuche im Cylinder angestellt. Man brachte auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Cylinders $CaCl_2$, dann NaH_2PO_4, liess stehen u. hob nach einiger Zeit den oberen Theil der Flüssigkeit zur Analyse ab. Wegen der kleinen Grössen, um die es sich bei der Analyse handelte, wurden die Bestimmungen häufig doppelt und dann, wenn thunlich, nach verschiedenen Methoden ausgeführt.

Versuch 1. — Dauer der Diffusion 2 Wochen Die mit dem Heber abgehobene obere Hälfte der Flüssigkeit wird mit Corallin deutlich gelb, mit Methylanilinviolet unverkennbar blau, was NaH_2PO_4 nicht thut. Aus den analytischen Resultaten ergiebt sich folgende Bilanz:

0,1137 P_2O_5 brauchen (als Monophosphat)			0,0368 Na
bleiben noch			0,0386 „
diese 0,0386 Na brauchen		0,0595 Chlor	
0,1747 Ca „		0,3101 „	
	Summe	0,3696 Chlor	
dies ab vom gefundenen		0,3838 „	
bleiben überschüssig		0,0140 g Chlor.	

Versuch 2. — Diffusionsdauer 40 Tage. Cylinder 28 cm hoch, 5 weit. Am Boden des Cylinders eine weisse krystallinische Kruste von $CaHPO_4$, ähnlich wie bei Versuch 1. Die oberen $^2/_5$ der ganzen Flüssigkeitssäule abgehoben zur Analyse. Mit Methylanilinviolet schon für sich ohne Einengung deutliche Blaufärbung. Die Analyse ergiebt die Bilanz:

0,0592 P_2O_5 brauchen (als Monophosphat)			0,0192 Na
bleiben noch			0,0338 „
welche brauchen		0,0522 Cl	
0,0122 Ca brauchen		0,0217 „	
	Zusammen	0,0739 Cl;	

diese ab vom gefundenen Chlor mit 0,0876 ergeben 0,0137 Chlor Ueberschuss.

Versuch 3 wurde mit der Modification angestellt, dass sowohl das Chlorcalcium, als auch das NaH_2PO_4, jedes für sich in conc. lauer Leimlösung aufgenommen, beide Lösungen dann gemischt und die gemischte Lösung auf den Boden eines ziemlich weiten Cylinders gebracht wurden, wo sie eine ca. 3 cm hohe Schicht bildete. Nach dem Erstarren zur festen Gallerte wurde der Cylinder mit Wasser gefüllt und zur Diffusion 3 Wochen lang hingestellt.

Zur Analyse wurde die ganze über der Leimschicht stehende Flüssigkeit verwendet, nachdem sie gut gemischt war. Es ergiebt sich die Bilanz

0,1829 P_2O_5 brauchen (als Monophosphat)			0,0592 Na
bleiben noch			0,0812 „
diese brauchen		0,0481 Cl	
0,1795 Ca brauchen		0,3186 „	
	Summe	0,3667 Cl	

Sonach in 100 ccm Ueberschuss von 0,0213 Chlor als HCl.

Damit ist erwiesen, dass das Natriummonophosphat das Chlorcalcium zum Theil zerlegt und HCl daraus frei macht. Um sie reichlicher aus dem Gemische abzuscheiden, wird es nur vollkommenerer Diffusionsapparate brauchen, als die sind, die im Laboratorium zur Verfügung stehen.

Einwirkung von Na_2HPO_4 auf $CaCl_2$.

Ersetzt man im NaH_2PO_4 noch ein H-Atom durch Na, so wirkt das entstehende Na_2HPO_4 gleichwohl noch entsprechend seiner Constitution als Säure, und man ist hier bei dem auffallenden Beispiele angekommen, bei dem durch Einwirkung einer auf Lackmus alkalisch reagirenden Substanz auf ein neutrales Chlorid Säurebildung hervorgebracht wird.

Es ist schon erwähnt worden, dass das Filtrat von dem bei Einwirkung von Na_2HPO_4 auf $CaCl_2$ entstehenden Niederschlage stark sauer reagirt, und dass dies davon herrührt, dass die Phosphorsäure gegenüber dem Calcium das Bestreben zeigt, alle drei H durch Metall zu ersetzen. Man kann in der That zu einer Probe des erwähnten Filtrates ziemlich viele Tropfen verdünnter Lauge zusetzen, bevor alkalische oder amphotere Reaction eintritt. Beispielsweise seien zunächst ein paar Versuche angeführt, zu welchen, wie auch zu den folgenden, titrirte Lösungen benutzt wurden.

Beide Lösungen, die von Chlorcalcium u. die vom Na_2HPO_4 waren $^1/_4$ normal, d. h. die erstere enthielt 54,75 g $CaCl_2.6H_2O$ im Liter, letztere 89,5 g vom krystallisirten Phosphat.

Wenn 25 ccm von beiden Lösungen gemischt, der gelatinöse Niederschlag rasch abfiltrirt, das Filrat mit Corallin tingirt wurde, so wurden ca. 4 ccm einer $^1/_4$ Natronlauge zur Neutralisation gebraucht. War die Fällung mit der Flüssigkeit aber 24 Stunden stehen geblieben und nun erst filtrirt, so wurden kaum $1^1/_2$ ccm derselben Natronlauge gebraucht. Dies stimmt mit der Beobachtung, dass im Beginne der Fällung der Niederschlag gelatinös ist, also wahrscheinlich mehr $Ca_3(PO_4)_2$ enthält, nach einigem Stehen wird er krystallinisch und ist dann im Wesentlichen $CaHPO_4$.

Da sich die Umsetzung zwischen beiden Salzen sowohl in der Zusammensetzung des Niederschlages als auch in der des Filtrates spiegeln muss, so wurden auch einige solcher Niederschläge quantitativ analysirt, welche mittels der oben erwähnten $^1/_4$ Normallösungen unter Anwendung gleicher Vol. erhalten wurden. Dann wurde der Niederschlag analysirt, den Na_2HPO_4 erzeugt, wenn es zu sehr überschüssigem $CaCl_2$ gesetzt wird, und endlich umgekehrt der von $CaCl_2$ mit überschüssigem Na_2HPO_4 erzeugte.

1. Der aus äquivalenten Lösungsmengen erhaltene Niederschlag, welcher Anfangs flockig gelatinös war, durchsetzte sich bald mit glänzenden Nadeln und verwandelte sich nach 24 stündigem Stehen zum grossen Theile, aber nicht ganz, in solche.

Der Niederschlag wurde lufttrocken gemacht und analysirt:

gefunden		für $CaHPO_4.2H_2O$ berechnet
34,30	CaO . . .	32,56
42,01	P_2O_5 . . .	41,28
24,08	H_2O . . .	26,16

Würde sich Na_2HPO_4 einfach Na_2 gegen Ca austauschen, so enthielt der Niederschlag 32,56 p. c. Kalk, während fast 2 p. c. mehr darin enthalten sind.

Als dann aber der durch Fällung äquivalenter Lösungsmengen erhaltene gallertige Niederschlag sofort filtrirt und getrocknet wurde, wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, die zu einem noch viel kalkreicheren Präparate stimmen, nämlich 51,18 p. c. CaO für die geglühte (wasserfreie) Substanz, was zu einem Gemenge von zwei Mal dreibasischen und ein Mal zweibasischen Calciumphosphate oder dem sogen. $^2/_3$ Phosphate der Knochenerde von Berzelius stimmt, die 51,0 p. c. CaO verlangt.

2. Ist das Chlorcalcium im grossen Ueberschusse, so ist der Niederschlag schwer, dicht, und bildet ein sehr feines Krystallmehl, mikroskopisch frei von Flocken.

Er bestand lufttrocken aus:

32,69 CaO
41,45 P_2O_5
25,85 H_2O,

ist also, wenigstens nach mehrstündigem Stehen unter der Flüssigkeit, genau Dicalciumphosphat mit $2\,H_2O$. Dies stimmt zu vorhandenen Angaben.

3. Ist das Na_2HPO_4 im Ueberschusse, so bildet sich ein gelatinös flockiger Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit nicht in einen krystallinischen verwandelt. Er enthielt im geglühten (wasserfreien) Zustande:

46,82 p. c. CaO
53,17 p. c. P_2O_5

und besteht daher zum Theil aus $Ca_3(PO_4)_2$, denn das geglühte Dicalciumphosphat verlangt nur 44,09 p. c. CaO. In diesem Falle muss daher auch Salzsäure frei geworden sein, aber da sie dem in der Mutterlauge befindlichen, im Ueberschusse angewandten Na_2HPO_4 sich beimischt, so muss der Hauptmasse nach Umsetzung in NaCl und NaH_2PO_4 stattfinden.

Die weitere Verfolgung der Zusammensetzung der Niederschläge konnte daher die hier gewünschten Aufschlüsse — über die Verhältnisse, unter denen das Maximum der Säurebildung stattfindet, nicht geben. Es wurde vielmehr versucht, durch alkalimetrische Titrirungen der Filtrate das Ziel näher zu erreichen. Die dazu benutzten Flüssigkeiten waren die beiden oben angeführten $^1/_4$ Normallösungen von $CaCl_2$ und von Na_2HPO_4.

Dabei wurden von diesen äquivalenten Lösungen so viele ccm in wechselnden Mengen genommen, dass die Summe beider 30 ccm betrug, 10 ccm Wasser hinzugesetzt, geschüttelt, rasch durch ein trocknes Filter gegossen, vom Filtrate immer die gleiche Menge, nämlich 25 ccm, abgemessen und diese mit Corallin als Indicator und $^1/_4$ Normallauge bis zur deutlichen Rosafärbung titrirt.

$^1/_4$ Normal-Phosphat	$^1/_4$ Normal-$CaCl_2$	Wasser	vom Filtrate genommen	$^1/_4$ Normal-Alkali verbraucht
15 ccm	15 ccm	10 ccm	25 ccm	2,9 ccm
15	15	10	25	3,0
14	16	10	25	4,7
13	17	10	25	5,7
13	17	10	25	5,4
12	18	10	25	5,1
10	20	10	25	4,0
17	13	10	25	1,2

Gleiche Moleküle der beiden Salze geben also nicht das Säuremaximum, sondern dies tritt ein bei Anwendung von 13 Mol. Phosphat auf 17 Mol. Chlorcalcium.

Bei einer zweiten solchen Titrirreihe wurden 26 ccm Wasser zugesetzt und vom Filtrate 35 ccm genommen, beide Zahlenreihen sind daher direct vergleichbar:

Phosphor	$CaCl_2$	H_2O	Filtrat genommen	$^1/_4$ Alkali verbraucht	Bemerkungen
14 cc	16 cc	26 cc	35 cc.	4,6 cc	
13,5	16,5			4,7	
13	17			5,2	
12,5	17,5			5,1	
12	18			5,1	
13	17			5,8	Die beiden Lösungen wurden heiss vermischt
13	17			5,5	Die Na_2HPO_4-Lösung war vorher mit CO_2 behandelt worden
13	17			5,9	In der einen Lösung wurde vorher etwas Pepton aufgelöst.

Diese zweite Tabelle giebt im Ganzen dasselbe: es wird das Filtrat vom Kalkphosphatniederschlage am meisten sauer, wenn 13 ccm der Phosphatlösung zu 17 ccm der Kalklösung gefügt werden. Der etwas grössere Säuregehalt noch nach Zufügung einer kleinen Menge Pepton ist erwähnenswerth. Wichtig auch, dass beim Vermischen in der Wärme der Säuregehalt ebenfalls zunimmt. Das kann in Betracht kommen bei Einwirkungen im Organismus.

Es ist bemerkenswerth, um wie viel das (oder irgend ein) Calciumphosphat in Säuren schwer löslicher wird, oder was dasselbe ist, um wie viel freie Säure es neben sich dulden kann, wenn die Flüssigkeit heiss ist. Löst man z. B. eine nicht zu kleine Menge frisch gefällten Calciumphosphates in Essigsäure und erwärmt, event. bis zum Sieden, so wird die klare Flüssigkeit durch Flocken trübe, ja sie gesteht wohl auch wie eine gerinnende Eiweisslösung, und solches in der Wärme gefällte Calciumphosphat ist durch Säuren, namentlich Essigsäure, nur mehr sehr schwer in Lösung zu bringen.

Nachdem das, wie angegeben, günstigste Verhältniss für die Säurebildung gefunden war, handelte es sich vorzüglich darum, die in Folge des theilweise nach der Gleichung:

$$3\,CaCl_2 + 2\,Na_2HPO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,HCl$$

ablaufenden Processes frei werdende Salzsäure im Filtrate nachzuweisen. Das Methylanilinviolet lässt darüber nicht im Zweifel. Wurde eines der im Nachfolgenden analysirten sauren Filtrate mit einigen Tropfen der Farbstofflösung versetzt und im Wasserbade eingeengt, so war deutlicher Uebergang von Violet zu Blau, ja zu Grün und zuletzt Entfärbung zu beobachten, während die nebenher eingedampfte Probe von saurem Natriumphosphat (NaH_2PO_4) keine Veränderung des Violets zeigte, und das zur Fällung benutzte Chlorcalcium für sich ebenfalls nicht.

Sofern diese einfache Reaction keine mir ersichtliche Irrung zulässt, so wäre auch in diesen Flüssigkeiten die Anwesenheit wenigstens einer kleineren Menge freier Mineralsäure nachgewiesen. Ich war aber doch noch bestrebt, wie bei den früheren Versuchsreihen, so auch hier durch die Wage das Verhältniss von Säure und Base festzustellen, und zu sehen, ob sich ein ungedecktes Plus der ersteren vorfindet.

1. *Versuch.* — 200 ccm der vorerwähnten $^1/_4$ Chlorcalciumlösung wurden mit 250 ccm Wasser verdünnt u. mit 160 ccm der $^1/_4$ Lösung von Na_2HPO_4 gefällt. Der gallertige Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat analysirt. Bilanz:

0,1619 P_2O_5 brauchen als Monophosphat			0,0525 Na
bleiben			0,2182 „
diese 0,2182 Na brauchen . . .		0,3368 Cl	
0,1160 Ca „		0,2059 „	
	Summe	0,5427 Chlor.	

Daher 0,0053 Chlorüberschuss über Neutralchloride und Monophosphat.

2. *Versuch.* — $^1/_4$ Chlorcalciumlösung und $^1/_4$ Natronphosphatlösung wurden je mit dem gleichen Wasservolumen verdünnt, auf 40° C. erwärmt u. im Verhältnisse von 17 : 13 gemischt. Nach kurzem Stehen wurde filtrirt und das Filtrat, welches mit Methylanilinviolet sehr deutliche Reaction auf freie Säure gab, analysirt. Bilanz:

0,1504 P_2O_5 brauchen als Monophosphat			0,0423 Ca
bleiben 0,0653 Ca, wozu 0,1159 Cl nöthig			
0,2329 Na „	0,3594 „		
	Summe	0,4753 Chlor.	

Daher gegenüber dem direct gefundenen Chlor mit 0,4858 g ein Ueberschuss von 10 mg Chlor über Metallchloride und saures Phosphat.

3. *Versuch.* — Die Materialien in demselben Verhältnisse, wie bei 2., nur etwas weniger verdünnt. Das Filtrat reagirt auf Methylanilinviolet beim Einengen im Wasserbade durch Blau, Grün bis zur Entfärbung. Bilanz:

0,0438 P_2O_5 brauchen als Monophosphat			0,0142 Na
bleiben 0,0806 Na, wozu 0,1244 Cl nöthig			
0,0555 Ca „	0,0985 „		
	Summe	0,2229 Chlor.	

Daher ausser Chloriden nur noch Monophosphat.

Das Resultat dieser Versuchsreihe ist folgendes: In Versuch 1. u. 2. ist ausser den Neutralchloriden und Monophosphat wirklich eine kleine Menge freier Salzsäure (resp. freien Chlors), für welche keine Deckung durch Metalle mehr vorhanden. Eine vorzügliche Dialysirvorrichtung müsste im Stande sein, aus der analysirten Flüssigkeit eine verdünnte Salzsäure herauszudiffundiren.

Uebrigens ist hervorzuheben, dass es auf diesen analytisch gefundenen und in der Berechnung bei Versuch 1 und 2 ausgewiesene Ueberschuss an freier HCl (resp. freiem Cl) gar nicht ankommt, denn diese ausgewiesene freie Säure ist nicht die ganze im Filtrate enthaltene freie Säure. Die Bilanz ist so gestellt, dass, wenn man diesen Ueberschuss freier Säure sich wegdenkt, dann ein Gemenge von neutralen Chloriden + Monophosphat übrig bleibt, welches Gemenge (siehe S. 60) wieder fähig ist, Salzsäure zu bilden, oder besser, solche schon enthält und durch Diffusion abzugeben vermag. Ich habe Beweise dafür, dass diese HCl-Menge gewiss grösser ist, als die bei Versuch 1 und 2 ungedeckt ausgewiesene. Denn im dritten mitgetheilten Versuche ist ein solcher Ueberschuss an Cl nicht mehr vorhanden, hier geht bis auf einen Bruchtheil eines mg das gefundene Chlor eben auf, wenn die Bilanz auf Chlorid + Monophosphat gestellt wird, und doch übte dieses Filtrat auf Methylanilinviolet gerade so starke Farbveränderung aus, als die in 1 und 2 analysirten Filtrate.

Zur principiellen Entscheidung der Frage, ob das zweibasische alkalische Na_2HPO_4 bei seiner Einwirkung auf Chloride es bis zur Salzsäurebildung bringt, wäre daher der Befund von über meine Bilanz gestellter Salzsäure gar nicht nöthig; dass sie sich aber doch noch bei 1 und 2 vorfindet, beweist nur, dass die HCl-Bildung eine nicht unbedeutende, und dass sie eine grössere ist, oder sein kann, als bei der Einwirkung von dem sauren Monophosphat auf Chlorid.

Es ist wahrscheinlich, dass sich eine gegenüber der in Versuch 1—3 angewandten, wenig geänderte Versuchsanordnung finden wird, bei der die Verhältnisse zur Säurebildung noch günstiger sind. Vielleicht liegen dieselben in einem noch genauer eingehaltenen gegenseitigen Mengenverhältnisse der Componenten, als dies durch meine Titrirversuche zu bestimmen möglich ist. Denn die Titrirversuche ergaben nur das Säuremaximum, gemessen durch die alkalimetrische Methode, und hier zählt das Mononatriumphosphat auch mit. Vielleicht ist auch die Einhaltung bestimmter Temperatur bei der Fällung von Einfluss.

Das Wichtigste, was, indem wir den Säurebildungsprocess auf Blut und als Dialysateurs wirkende Drüsenorgane zurückführen, aber in's Spiel kommen muss, liegt darin, dass in diesem Falle zahlreiche organische Substanzen vorhanden sind, die in einer gegenwärtig uncontrolirbaren Weise mitwirken, von denen man sich aber die Vorstellung machen darf, dass sie etwa zum Theile so wirken, wie es vom Pepton früher erwähnt worden ist. Ich möchte dabei an die eigenthümlichen Bindungsverhältnisse erinnern, die zwischen nascirendem Calciumphosphate und colloiden Körpern so auffallend hervortreten*, oder daran, dass alles native Eiweiss ein wenig Erdphosphate als regelmässigen anorganischen Begleiter bei sich hat. Es wäre verlockend gewesen, die in diesem Capitel studirten Einwirkungen auch bei Gegenwart von eiweissartigen Substanzen zu wiederholen, allein Analysen so delicater Art, als sie hier nöthig sind, lassen sich bei Gegenwart von beim Abdampfen verkohlenden Substanzen nicht mit genügender Verlässlichkeit ausführen, so dass davon abgegangen wurde. Es ist noch mitzutheilen, dass nur aus dem Chlorcalcium das gewöhnliche phosphors. Natron Salzsäure frei macht, dass hingegen bei Anwendung von Chlormagnesium eine solche Säurebildung auffallender Weise nicht stattfindet. (Wien. Sitzungsber. 76. 2. Abth. 21.)

*Siehe u. a. Maly u. Donath, Sitzungsb. d. k. k. Acad. d. Wiss. II. Abth. Juni 1873.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 6. **Chemisches** 6. Februar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Ueberschwefelsäure, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Rosetti, Ueber die *Messung von Flammentemperaturen.* Hierzu bedient sich Verf. eines Eisen-Platinelementes, bestehend aus zwei in Porcellanröhrchen eingeschlossenen, 0,3 mm dicken Drähten, deren hervorragende Enden auf etwa 2 mm lang vereinigt u. hier mit zusammengesintertem Caolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduirung des Instrumentes wurde für niedrigere Temperaturen mittels des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825° reichende mittels des Calorimeters erzielt. Da für die aus den Bestimmungen sich ergebende Curve namentlich der letztere Antheil fast geradlinig ist, so glaubt Vf. die Curve in diesem Sinne ohne grösseren Fehler verlängern zu können. In der durch Luftzutritt erleuchteten, etwa 17 cm langen Flamme eines Bunsen'schen Brenners wurde im farblosen Flammenmantel eine höchste Temperatur von 1350° und für die violette Zone 1250° gefunden, während die innere blaue Flamme 1200° nicht erreicht. In dem 7 cm langen dunklen Flammenkegel beobachtete man 1 cm oberhalb der Brenneröffnung etwa 250°, 2 cm oberhalb derselben etwas über 400° und so erhält sie sich bis zu 4—5 cm Höhe, während bei 6 cm Höhe eine Temperatur von 650° beobachtet wurde. Die folgenden, in einem unten geschlossenen Bunsen'schen Brenner verbrannten Mischungen von Gas u. atmosphärischer Luft ergaben die beigesetzten Temperaturen für den heissesten Theil der Flamme: 1 Vol. Gas und 2 Vol. Luft 1260°, 1 Vol. Gas und $2^1/_2$ Vol. Luft 1150°, 1 Vol. Gas und 3 Vol. Luft 1116°. Eine Mischung, welche 4 Vol. Luft enthält, brennt in einem Bunsenbrenner nicht mehr, wohl aber in einem Leuchtbrenner. Die fächerförmige Flamme ergab ein Maximum von 958°. Mischungen von Gas und Kohlensäure, im unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannt, ergaben im heissesten Theile einer 7 cm hohen Flamme die folgenden Temperaturmaxima: 1 Vol. Gas und $1^1/_2$ Vol. Kohlensäure 1000°, 1 Vol. Gas und 2 Vol. Kohlens. 860°, 1 Vol. Gas und 3 Vol. Kohlensäure 780°. Eine Mischung mit 4 Vol. Kohlensäure brennt nur in Berührung mit einer Flamme. Vf. stellt weitere, bis auf 2000° gehende Messungen von Flammentemperaturen in Aussicht. (Gazz. Chim. **7.** 422; Ber. Chem. Ges. **10.** 2054.)

J. Martenson, *Gaslampe zur Umkehrung des Natriumspektrums.* In Ermangelung der Bunsen'schen Vorrichtung für diesen Zweck empfiehlt Vf. eine Gaslampe folgender Construction. Eine gewöhnliche Bunsen'sche Gaslampe wird mit einem zweiten Brennrohre versehen, welches in etwa 2,5 cm Entfernung so auf dem Gaszuführungsrohre befestigt wird, dass die Lampe gleichzeitig mit 2 Flammen brennt. Die Mündung des einen ursprünglichen Brennrohres wird flach gedrückt, ja sogar an der Seite ein wenig aufgeschlitzt, um eine möglichst breite Flamme zu erhalten. Die andere Flamme muss kleiner sein, was dadurch erreicht wird, dass man ihr durch eine kleinere Gasausströmungsspitze weniger Gas zufliessen lässt, als für die grössere Flamme. Auch ist es gut, wenn die kleinere Flamme etwas höher beginnt als die grössere, so, dass sie etwa vor die Mittelfläche der letzteren zu stehen kommt. Beide Flammen umgiebt man bis etwa $^1/_4$ ihrer Höhe mit einem gemeinsamen Blechmantel, welcher nicht allzu niedrig, sondern etwa 5—6 cm hoch sein darf. Der

Blechmantel oder Schornstein wird zweckmässig ganz unverrückbar an den Brennröhren befestigt, was auf mehrfache Weise leicht erreichbar ist. So vorgerichtet, wird die Lampe zwei verschieden grosse, nicht leuchtende und recht stetig brennende Flammen geben. Nun bringe man vor die grössere sehr heisse Flamme einen lose zusammengedrehten Platindraht, auf den man etwas Glaubersalz aufgeschmolzen hat. Durch eine kleine Drahtklemme wird der Platindraht auf dem Rande des Schornsteines oder Blechmantels fixirt und von hier aus vor die Flammenfläche vorgestreckt, welche dadurch gleichmässig gelbleuchtend wird. Auch kann man den Platindraht quer über den Schornstein spannen und beiderseits die Enden in Einkerbungen befestigen. In ähnlicher Weise umgiebt man die kleinere Flamme mit einem Ringe aus Platindraht. Es ist zweckdienlich, den dünnen Platindraht zwei- oder dreifach lose zusammenzudrehen, weil sich das geschmolzene Salz dann in den Windungen gut hält ohne abzutropfen oder sich zu verziehen, wie es bei einfachem Drahte unbedingt der Fall sein würde. Man hat nun zwei gelbleuchtende Flammen, eine grosse flache, sehr heisse und eine kleine kegelförmige, weniger heisse. Die letztere erscheint vor der grösseren fast schwarz, als ob sie russte, und besonders dunkel heben sich der Saum und die Spitze von dem gelb leuchtenden Hintergrunde ab. Durch wenige Versuche wird man bald die günstigste Stellung der Platindrähte herausfinden, und einmal eingestellt, ist die Lampe jederzeit zum Gebrauche fertig. Aehnliche Erscheinungen wie mit dem Natrium lassen sich auch mit Kalium-, Lithium-, Barium-, Calcium- und Strontiumsalzen hervorbringen. Sehr deutlich ist namentlich die Verlöschung des Bariumspektrums, dann die des Lithiums; am schwierigsten gelingt die Umkehrung des Kaliumspektrums. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **16**. 737.)

C. Günther, Ueber ein einfaches Verfahren, die *Umkehrung der farbigen Linien der Flammenspectra, insbesondere der Natriumlinie*, subjectiv darzustellen. Die Umkehrung der Natriumlinie kann man sehr leicht und ohne grosse Vorbereitungen auf folgende Weise zur Anschauung bringen. Man bringt einen sehr schwachen, ca. 5 cm langen Platindraht, dessen eines Ende man in eine Glasröhre eingeschmolzen hat, dessen anderes Ende aber 1 bis 2 cm von dem Glase entfernt rechtwinkelig umgebogen worden ist, so in den Mantel der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners, dass der freie Schenkel des Platindrahtes, welchen man vertical stellt, erhitzt wird. Bei dieser Anordnung wird der Draht nahezu weissglühend. Der weiss glühende, vertical stehende Platindraht vertritt in diesem Versuche zugleich Lichtquelle und Spalt. In den dem Drahte diametral gegenüberliegenden Theile des Flammenmantels bringt man in passender Weise ein Natriumsalz, welches der Flamme eine intensive Färbung ertheilt, und sieht nun direct mit Hülfe eines nicht zu schwach zerstreuenden Prismas (am besten eignen sich zu diesem Zwecke die aus Crown- und Flintglas hergestellten Prismencombinationen, wie sie zu den Spektroskopen à vision directe gebraucht werden) durch die Natriumflamme hindurch auf den glühenden Draht. Man beobachtet zweierlei: 1. das Spektrum der monochromatischen Natriumflamme, welches sich in Gestalt der Flamme zeigt, 2. das Spektrum des weissglühenden Drahtes, welches als farbiges Band erscheint, jedoch durch die dunkle *D*-Linie unterbrochen ist. Auch andere Metallspectra lassen sich auf diesem Wege darstellen; nur muss stets dafür Sorge getragen werden, dass die Färbung der Flamme sehr intensiv sei. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 477.)

2. Allgemeine Chemie.

J. Guareschi, Ueber die sog. *abnormen Dampfdichten*. Vf. giebt eine geschichtliche Darstellung der zu diesem Gegenstande in Beziehung stehenden Experimentaluntersuchungen und der an letztere sich anknüpfenden Discussionen. Er sucht darzulegen, dass in den meisten Fällen von abnormer Dampfdichte eine partielle oder totale Zersetzung mit mehr oder weniger Sicherheit nachgewiesen werden könne und dass jedenfalls die genauer untersuchten Fälle nichts enthielten, was etwa als gegen die Allgemeingültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes sprechend betrachtet werden könne. Er stellt namentlich auch diejenigen Fälle zusammen, in welchen eine Dissociation zwar wahrscheinlich, aber ein Beweis für dieselbe doch noch nicht mit genügender Bestimmtheit geliefert worden sei. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2055.)

H. Schiff, *Vorlesungsversuch über die Entzündung von Knallgas.* Der von Rosenfeld (1876. 3·9) angegebene Versuch kann völlig gefahrlos in weit grösserem Maassstabe ausgeführt werden und gestaltet sich dem entsprechend effectvoller. Seit 20 Jahren bedient sich Vf. dazu einer etwa $1^1/_2$ l fassenden hohen und enghalsigen Glasglocke, etwa 30 cm hoch, 8 cm weit und mit einem 9 mm weiten Halse. Während des Entzündens des Wasserstoffes wird die Glocke aus der Wanne emporgehoben. Die Explosion erfolgt mit dumpfem Knall, noch ehe die theoretisch erforderliche Menge von atmosphärischer Luft hinzugetreten ist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2057.)

3. Anorganische Chemie.

D. Tommasi, Ueber die *Reductionswirkungen des nascirenden, elektrolytischen und im Palladium occludirten Wasserstoffes.* Vf. gelangt zu der Ansicht, dass man zur Erklärung der betreffenden Erscheinungen nicht nöthig habe, eine vom Wasserstoffe substantiell verschiedene Modification anzunehmen. Auch die Annahme, die betreffenden Wirkungen würden durch noch nicht zu Molekülen vereinigte Wasserstoffatome hervorgebracht, lasse unerklärt, weshalb der auf verschiedene Weise dargestellte sog. entstehende Wasserstoff in sehr vielen Fällen sich, bezüglich der Reductionserscheinungen, verschiedenartig verhalte; warum z. B. dieselbe stets sauer erhaltene Lösung von Kaliumchlorat in verdünnter Schwefelsäure wohl durch Zink, nicht aber durch Natriumamalgam zu Kaliumchlorür reducirt werde, oder warum der durch Zink und Säure aus Schwefelwasserstoff, aus Jodwasserstoff oder aus Jodwasserstoff und Natriumamalgam dargestellte Wasserstoff aus Dibrombarbitursäure vier verschiedene Umwandlungsproducte entstehen lasse. Eine in den meisten Fällen genügende Erklärung könne aber gefunden werden, wenn man annehme, die eigenthümlichen Erscheinungen beruhten auf gleichzeitig statthabenden Wärmewirkungen, welche den entwickelten Wasserstoff mit einer grösseren oder geringeren Anzahl von Calorien begaben. Die Wärmewirkung könne entweder durch den Process der Wasserstoffentwickelung selbst oder durch andere dieselbe begleitende chemische oder physikalische Vorgänge hervorgebracht werden. Eine wässerige Lösung von Kaliumchlorat werde durch Zink nicht zu Chlorür reducirt, wohl aber dann, wenn das Zink auf gleichzeitig in der Lösung vorhandenes Kupfersulphat, Quecksilbernitrat oder Bleiacetat zersetzend wirke und hierdurch Wärme frei werde und in solchen Fällen sei die reducirte Menge von Chlorat, entsprechend der frei gewordenen Wärmemenge, eine grössere oder geringere. Verf. unterstützt seine Argumentationen durch eine Reihe auf die Reduction von Kaliumchlorat zu Chlorür sich beziehender Experimente und quantitativer Bestimmungen, in welchen die Reduction mit gleichzeitig statthabenden chemischen oder elektrolytischen Vorgängen in nähere Beziehung gebracht wird. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2056.)

L. Cailletet, Ueber die *Verflüssigung der Gase.* Vf. theilt folgenden Versuch mit, welcher zeigt, dass die Verflüssigung der sog. incoerciblen Gase nicht so schwierig ist, als man allgemein anzunehmen scheint. Er füllte die Röhre seines Apparates bei gewöhnlichem Luftdruck mit trockener kohlensäurefreier Luft und kühlte nun den oberen Theil der Röhre mit Stickoxydul ab. Bei einem Drucke von 200 Atmosphären sah man an der Innenwand der Röhre Fäden wie von einer herablaufenden Flüssigkeit, welche sehr bewegt erschien; Aether bringt beim Herablaufen in einer Röhre dieselbe Erscheinung hervor. Wenn diese Fäden mit dem Quecksilber, welches sich einige Centimeter tiefer als das Abkühlungsmittel befindet, in Berührung kommen, so scheinen sie plötzlich wieder umzukehren. Vf. hat bis zu dem Punkte comprimirt, wo das Quecksilber in den Abkühlungsapparat drang. Der Druck betrug dann 225 Atmosphären. Die Fäden vermehrten sich noch und wurden besser sichtbar. Endlich wurde bis auf 310 Atmosphären comprimirt. Das Quecksilber befand sich mit dem durch das Stickoxyd abgekühlten Theil der Röhre in Berührung und war erstarrt. Der Abkühlungsapparat wurde hierauf rasch entfernt u. man sah die Oberfläche des Quecksilbers mit Schnee bedeckt. Dieser bestand offenbar aus gefrorener Luft. Vf. glaubt selbst einen Augenblick lang, in dem Momente, wo das Quecksilber wieder flüssig wurde, eine Flüssigkeit wahrgenommen zu haben. (C. r. **86**. 97.)

R. Pictet, Ueber die *Condensation des Wasserstoffs.* Die Ausführung dieses Versuches gelang am 9. Jan. Vf. bediente sich dazu desselben Apparates, der ihm auch schon zu seinen früheren Verdichtungsversuchen gedient hatte. Zur Abkühlung wurde an Stelle von Kohlensäure Stickoxydul genommen. Um den Wasserstoff unter Druck zu entwickeln, benutzte man die Zersetzung des ameisensauren Kalis durch Kali. Der Wasserstoff entwickelt sich ohne eine Spur Wasser und der Rückstand ist nicht flüchtig, zwei Bedingungen, welche nothwendig erfüllt sein müssen, wenn der Versuch gelingen soll. Die Temperatur der Reaction ist eine ganz bestimmte und liegt nicht zu hoch. Die Gasentwicklung verlief mit einer vollkommenen Regelmässigkeit. Der Druck stieg bis auf 650 Atmosphären, ehe er stationär wurde. Die Gasmenge betrug auf 0° berechnet 252 l. Die Temperatur war bis etwa auf —140° erniedrigt. Als man den Ausströmungshahn öffnete, wurde der flüssige Wasserstoff mit Vehemenz hinausgeschleudert, wobei sich ein scharfer pfeifender Ton vernehmen liess. Der Strahl hatte eine stahlblaue Farbe und war ungefähr auf eine Länge von 12 cm völlig opak. In demselben Momente hörte man auf dem Boden ein prasselndes Geräusch, wie wenn Hagelkörner niederfallen, und das Pfeifen ging in ein eigenthümliches Sausen über, wie wenn Natrium auf Wasser schwimmt. Der Strahl wird nun bald intermittent und man fühlt beim Ausströmen eines jeden neuen Strahles Stösse im Hahne. Der Druck sank während des ersten Strahles von 650 Atmosphären auf 370. Nach dem Schliessen verminderte er sich noch mehrere Minuten lang auf 215 Atmosphären. Hierauf stieg er wieder langsam bis auf 225, wo er wieder stationär wurde. Man öffnete

jetzt den Hahn wieder, aber der Strahl wurde mit solchen Unterbrechungen ausgetrieben, dass man annehmen musste, in der Röhre habe sich fester Wasserstoff gebildet. Dieses verschiedene Verhalten des Wasserstoffs und Sauerstoffs sucht Vf. in folgender Weise zu erklären. Der Wasserstoff hat ein 16 Mal kleineres Atomgewicht als der Sauerstoff; daher muss die latente Wärme des flüssigen Wasserstoffs sicherlich 10 Mal so gross sein als die des Sauerstoffs. Sobald der Ausströmungshahn geöffnet wird, verdampft die in dem Rohre enthaltene Flüssigkeit zum Theil und absorbirt dabei eine solche Menge von Wärme, dass der Rest fest wird, selbst bevor er nach aussen getrieben wird. Dieses unterbrochene Ausströmen des Wasserstoffs dauerte länger als 1/4 Stunde. Der Nebel, welcher durch die Ausdehnung des Gases im Anfange des Versuches entstand, sank bis zur Erde; doch er verschwand vollständig, sobald der Strahl ungleich geworden war, was mit der Annahme des Erstarrens im Innern der Röhre im Einklange steht. Eine Verwechselung dieses Nebels mit dem später auftretenden flüssigen Strahle ist nicht möglich. Beide Erscheinungen sind scharf von einander getrennt. Da das Volum des aus reinem kohlensauren Kali bestehenden Rückstandes in dem Gasentwickelungsgefässe bekannt ist, so will Vf. daraus die Dichte des flüssigen Wasserstoffes berechnen. (C. r. **86**. 106.)

J. F. Plicque, Untersuchungen über die *Bildung des künstlichen Ultramarins*. Da der Vorgang bei der technischen Darstellung des Ultramarins jedenfalls ein sehr complicirter ist, so hat Vf. die Synthese dieses Farbstoffes auf einem Wege auszuführen versucht, welcher ganz verschieden von jenem Processe ist, und auf welchem es möglich war, die Bildung des Farbstoffes unter Anwendung chemisch reiner Reagentien zu realisiren. Indem er zuerst das Verhältniss festzustellen versuchte, in welchem sich Kieselsäure, Aluminium und Natron mit einander verbinden, bemerkte er, dass das unlösliche Natriumsilicoaluminat von H. Sainte-Claire Deville Kieselsäure und Thonerde in demselben Verhältniss enthält, in welchem man diese letzteren Stoffe bei verschiedenen Ultramarinprocessen anzuwenden pflegt. Das Natriumsilicoaluminat, welches sich niederschlägt, wenn man eine Lösung von kieselsaurem Natrium mit einer Lösung von Natriumaluminat versetzt, hat die Zusammensetzung: 44,6 Kieselsäure, 26,4 Thonerde, 16,3 Natron und 12,7 Wasser; Sauerstoffverhältniss: 6 : 3 : 1 : 3. Dieser Niederschlag ist vollkommen unlöslich in Natronlösung, aber wenn man ihn mit destillirtem Wasser wäscht, so giebt er eine gewisse Quantität Alkali ab, und das Sauerstoffverhältniss im Natron zu dem in der Kieselsäure ist nicht mehr 6:1. Vf. liess nun auf dieses Silicoaluminat Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, sowie auch Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen von 700—800° mehrere Tage lang einwirken, in der Hoffnung das krystallisirte Ultramarin zu erhalten, welches von Grünzweig und R. Hoffmann in Wien ausgestellt war. Kieselsaures Natrium, aus ganz reinen Materialien dargestellt, und ebenfalls vollkommen reines Natriumaluminat wurden in äquivalenten Mengen vermischt, das erhaltene Product durch Asbest von der Lauge getrennt und rasch bei 110° getrocknet. Es enthielt dann einen beträchtlichen Ueberschuss von Natron, indem man bei zwei Analysen fand: 31,105 und 31,150 Kieselsäure, 18,402 und 18,410 Thonerde, 29,367 und 29,359 Natrium, 20,750 und 20,749 Wasser. Das Verhältniss der Kieselsäure zur Thonerde entspricht nahezu dem des obenerwähnten Natriumsilicoaluminates. Hieraus folgt, dass die zu den Versuchen verwandte Substanz aus 60,86 p. c. Natriumsilicoaluminat mit dem Sauerstoffverhältniss 6 : 3 : 1, 18,01 Natrium und 20,75 Wasser bestand. 100 Thle. dieses Natriumsilicoaluminates, ($3SiO_2Al_2O_3NaOHO$) + NaOHO wurden 90 Stunden lang in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt und gaben 96,840 eines schwefelhaltigen Productes, welches schwach gelblich erschien und an feuchter Luft rasch Sauerstoff absorbirte, wobei es bläulich wurde; zu gleicher Zeit entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Diese 96,840 wurden 10 Stunden lang in schwefliger Säure erhitzt, bis das Gewicht constant war, und ergaben 107,6 Ultramarinblau. Die schweflige Säure wurde in grosser Menge absorbirt und dabei wurde eine sehr beträchtliche Menge Schwefel frei, welcher sich an den kälteren Theilen der Porzellanröhre, in welcher man arbeitete, absetzte. Dieses bei ungefähr 750° erhaltene Blau enthielt keinen freien Schwefel, wohl aber 41,3 Sulphat, welches durch Waschen mit siedendem Wasser entfernt werden konnte. Lösliches Schwefelnatrium konnte nicht nachgewiesen werden. Das sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschene Product zeigte ein reines gesättigtes Blau, doch nicht den violetten Ton, der gegenwärtig die käuflichen Ultramarine auszeichnet. Die Analyse ergab 46,810 Kieselsäure, 27,702 Thonerde, 17,280 Natron, 5,217 Schwefel und 2,991 Sauerstoff (durch Differenz gefunden). Diese Zahlen entsprachen dem Aequivalentverhältniss $3SiO_2 + Al_2O_3 + NaO$, woraus sich ergiebt, dass das Sauerstoffverhältniss immer noch dasselbe ist, wie in dem unlöslichen Natriumsilicoaluminat. Der Ueberschuss von Natron, welcher in dem verwendeten Präparate enthalten war, ist fast ganz und gar in Sulphat umgewandelt worden. — Da es hiernach nicht gelungen war, krystallisirtes Ultramarin zu erhalten, so sieht Vf. davon ab, eine Formel für die Verbindung aufzustellen. Er schliesst aber aus seinen Versuchen: 1. dass das Ultramarin nicht, wie Manche annehmen, Stickstoff enthält, und 2. dass es aus einer Sauerstoffverbindung des Schwefels gebildet wird, welche wahrscheinlich von dem Natrium oder Aluminium fixirt wird. Denn während der ersten Phase des Processes (Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf) tritt der Schwefel an Stelle eines

Theiles des Sauerstoffes in dem Moleküle des Natriumsilicoaluminates und in dem überschüssigen Natron, aus welchem er den Sauerstoff vollständig verdrängt. Die schweflige Säure, welche ihrerseits auf dieses erste Product wirkt, substituirt sich für einen Theil des Schwefels in dem Moleküle des geschwefelten Natriumsilicoaluminates und zerstört das beigemengte freie Schwefelnatrium, indem es dasselbe in Sulphat umwandelt nach der Gleichung: $NaS + 2SO_2 = NaO,SO_2 + 2S$. Um die obengenannten Resultate zu erhalten, ist es nöthig, das Glühen im Schwefelkohlenstoff bei 750° mehrere Tage lang fortzusetzen. Steigert man die Temperatur auf 1000°, so erhält man unter denselben Versuchsbedingungen ($CS_2 + SO_2$) ein schwarzes Product, welches mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt und sich in Ultramarinblau umsetzt. Dieses Product enthält offenbar Schwefelaluminium, welches von Wasser zersetzt wird. Es ist hiernach durchaus unerlässlich, bei dunkler Rothglühhitze zu arbeiten; bei niedrigerer Temperatur erhält man nachher durch Einwirkung von schwefliger Säure nur ein weisses Product. Durch geeignete Abänderungen in der Temperatur und Verlängerung der Versuchsdauer wird man ohne Zweifel ein Maximum des Schwefels fixiren können und ein Ultramarin erhalten, welches dem Lasursteine analog ist. Vf. hat auch Versuche unter Anwendung von Selenwasserstoff und seleniger Säure ausgeführt und dabei ein rothes Product erhalten. Tellur dagegen gab ein gelbes Präparat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 518.)

E. Guimet, Untersuchungen über das *Ultramarin und dessen Farbe*. Wenn man die Farbenänderungen bei der Röstung des Ultramarins beobachtet, so geschehen dieselben in der Reihenfolge: Braun, Grün, Blau, Violet, Roth, Weiss. Diese Veränderungen sind das Resultat einer successiven Oxydation des Gemenges von Kaolin, Schwefel, Natriumcarbonat und -sulphat, aus denen das Ultramarin bereitet wird. Denn wenn die Tiegel, welche das Gemenge enthalten, zu glühen beginnen, so schmilzt der Schwefel und es entstehen sogleich Polysulphüre. Diese sind verschieden gefärbt, aber bei Berührung mit Luft und Wasser so unbeständig, dass sie sich nicht bestimmen lassen. Das erste beständige Product ist das braune; es tritt in dem Momente auf, wo man in den stark erhitzten Tiegeln die blauen Flämmchen auftreten sieht, welche anzeigen, dass der Schwefel zu verbrennen beginnt. Nachdem diese Flammen verschwunden, ist die Umwandlung vollendet, und wenn man jetzt die Tiegel aus dem Ofen zieht, so sind sie mit einer grünen Masse gefüllt. Steigt die Temperatur bis auf 700°, so beginnt die Bildung des Blau. Fährt man jetzt mit dem Erhitzen fort und lässt überschüssige Luft hinzutreten, so tritt die violette Färbung und dann die rothe auf, welche noch später in Rosa und zuletzt in Weiss übergeht. Wird dieses weisse Ultramarin mit etwas Kohle erhitzt, so nimmt es, je nach der Menge der letzteren wieder die rothe, violette, blaue, grüne oder braune Farbe an. Durch eine neue Oxydation lässt sich der erste Farbenwechsel bis Weiss abermals bewirken. Nimmt man statt der Kohle Wasserstoff, Salmiak oder irgend einen anderen reducirenden Körper, so erhält man dieselben Resultate. Hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Farbenänderung von Braun nach Weiss in der That eine Folge der Oxydation ist. Der Schwefel spielt hierbei eine wesentliche Rolle, denn wenn man ihn durch andere Körper ersetzt, so tritt die Färbung nicht auf. Das Natron, obwohl es die Färbung direct nicht bewirkt, ist gleichwohl nöthig, weil es ebenfalls nicht durch andere Körper substituirt werden kann, ohne die Farbe des Productes zu ändern. (C. r. **85**. 1072.)

4. Organische Chemie.

Eltekoff, Ueber die *Abscheidung von Haloidwasserstoffelementen aus den Haloidverbindungen der Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n}. Nach des Vfs. Ansicht folgt die besagte Abscheidung einer anderen Regelmässigkeit als die Umwandlung der Haloidwasserstoffverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} in die Olefine. Dort geht bekanntlich, wie Saytzeff bemerkt hat, mit dem Haloid stets der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenatome fort, hier hingegen zieht das Haloid des ersten austretenden Haloidwasserstoffmoleküls den Wasserstoff des mit dem anderen Haloidatom in Verbindung stehenden Kohlenstoffatomes nach sich. So giebt $CH_2.CHBr.CH_2Br$ zwei Derivate: $CH_2CH{=}CH.Br$ und $CH_3.CBr{=}CH_2$ (Reboul), Isobutylenbromür, $(CH_3)_2C{=}CHBr$ (Butlerow) und $CH_2.CH_2\ CHBr.CHBr.CH_3$, da das aus ihm erhaltene Valerylen die Structur $CH_3.CH_2.C{\equiv}C.CH_3$ hat, entweder $CH_3.CH_2CH{=}CBr.CH_3$ oder $CH_3CH_2CBr{=}CH.CH_3$, wenn nicht beide Verbindungen zugleich. Dieselbe Gesetzmässigkeit findet auch dann statt, wenn das mit dem Haloid nicht verbundene benachbarte Kohlenatom ärmer an H ist, als dasjenige, an welchem das andere Haloidatom fixirt ist. Dafür spricht der Umstand, dass $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_2Br.CH_3$, wie Vf. gezeigt hat, Isopropylacetylen liefert. Der Austritt des zweiten Haloidwasserstoffmoleküles geschieht im Falle, wenn die beiden mit den Haloiden verknüpften Kohlenatome hydrogenisirt sind, in der Weise, dass das Wasserstoffatom desjenigen Kohlenatoms davongeht, an welchem das zuerst abgeschiedene Haloidatom angeheftet war; beide erwähnten Monobrompropylene liefern das Allylen $CH_3.C{\equiv}CH-$, $CH_3CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$ giebt $CH_3CH_2.C{\equiv}C.CH_3$ und Isopropyläthylenbromür geht, wie gesagt, in

Isopropylacetylen über. Ist aber nur das eine von beiden, mit den Haloiden in directer Verbindung stehenden Kohlenatomen hydrogenisirt, so erfolgt entweder die Abscheidung des zweiten Haloidwasserstoffmoleküls gar nicht, wie z. B. aus $(CH_3)_2C{=}CHBr$ und $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!C{=}CHBr$, oder es geht wahrscheinlich der Wasserstoff des anderen benachbarten Kohlenatoms aus der Verbindung fort. Deshalb ist Vf. geneigt dem Valerylen, welches aus Trimethyläthylenbromür entsteht, die Formel $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$ beizulegen. Für die Richtigkeit dieser letzten Schlussfolgerung spricht seiner Ansicht nach der Umstand, dass besagtes Valerylen einen Alkohol von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ (Reboul, Eltekoff und Lagermark) liefert, was jedenfalls auf die Abwesenheit dreifach gebundener Kohlenstoffe hinweist. Bezüglich des Austrittes beider Haloidwasserstoffmoleküle aus solchen $C_nH_{2n}X_2$, in denen die Kohlenatome, welche mit den Haloiden in Verbindung stehen, wasserstofffrei sind, spricht Vf. die Ansicht aus, dass er aller Wahrscheinlichkeit nach der von Saytzeff bezüglich der Umwandlung von $C_nH_{2n+1}X$ in die Olefine formulirten Gesetzmässigkeit folgen wird. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2058.)

Flavitzky, Ueber die Bedingungen, unter denen der *Uebergang des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen* stattfindet. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2059.)

Eltekoff, Ueber das *aus dem käuflichen Amylen dargestellte Valerylen* (Sdp. 51—52°). Dasselbe giebt mit Chromsäuremischung Essigsäure und Propionsäure. Diese Oxydationsproducte führen zu der Formel $CH_3.C{\equiv}C.CH_3$. Das auf diese Weise construirte Valerylen kann aber nur aus dem Amylenbromür, $CH_3.CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$, entstanden sein, weshalb dem Pentylen selbst die Structur $CH_3.CH_2.CH{=}CH.CH_3$ beigelegt werden muss. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2057.)

St. Pagliani, Ueber die *bei der Bereitung der Aldehyde nach der Piria'schen Methode auftretenden Nebenproducte*. Bei der trocknen Destillation des Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Kalk erhält man nach den verschiedenen in der Literatur sich vorfindenden Angaben, sowie auch nach den im Turiner und im Florentiner Laboratorium gesammelten Erfahrungen regelmässig etwa 50—54 p. c. des Butyrates an Rohproduct, welches wiederum regelmässig etwa die Hälfte an oberhalb 80° siedenden Producten liefert. In letzteren fand Vf. Butyral, Butyron, verschiedene höher siedende acetonartige Körper und eine nicht unbedeutende Menge (gegen 12 p. c. der Rückstände) an normalem Butylalkohol, welcher für sich analysirt und in das entsprechende Chlorür und in Normalbuttersäure übergeführt wurde. In den Producten der trocknen Destillation von essigsaurem und ameisensaurem Kalk konnte neben Aldehyd und Aceton, Aethylalkohol als normales Reactionsproduct nachgewiesen werden. Dass der Alkohol sich auf Kosten des vom Formiat gelieferten Wasserstoffes bildet, ist dadurch bewiesen, dass Vf. in den Producten der Destillation des Calciumacetates allein Alkohol nicht nachzuweisen vermochte. Eine hierher gehörige Beobachtung ist der von Lieben und Paternò gelieferte Nachweis, dass bei der Destillation von Calciumformat eine reichliche Menge von Methylalkohol auftritt. Bei der Methode der Destillation der Kalksalze besteht also die normale Reaction im gleichzeitigen Auftreten von Aldehyd und des demselben entsprechenden Alkohols; und der Wasserstoff für die Bildung des Alkohols wird durch die Zersetzung eines Theiles des Formiates geliefert. Neben der Aldehydbildung, $\begin{matrix}C_nH_m.CO_2\\H.CO_2\end{matrix}\!>\!Ca = CO_3 + C_nH_m.COH$, vollzieht sich also die Gleichung:

$$\begin{matrix}C_nH_m.CO_2\\H.CO_2\end{matrix}\!>\!Ca + \begin{matrix}H.CO_2\\H.CO_2\end{matrix}\!>\!Ca = 2CO_3Ca + C_nH_m.CH_2.OH + CO$$

und diese letztere erklärt zugleich das Auftreten eines Theiles der während der ganzen Operation sich entwickelnden brennbaren Gase. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2055.)

W. H. Perkin, *Anethol und seine Homologen*. Beim Kochen von Methylparaoxyphenylacrylsäure destillirt ein nach Fenchel riechendes Oel ab, das gereinigt und analysirt die Zusammensetzung $C_9H_{10}O$ zeigt, und für welches Vf. den Namen *Vinylanethol* vorschlägt. Es schmilzt bei —1 bis —2° und siedet bei 201 bis 202°. Ein Versuch, den Körper nach Binder's Methode darzustellen, blieb erfolglos. Erhitzen der entsprechenden Crotonsäure lieferte unter Abscheidung von Kohlensäure, gewöhnliches Anethol, identisch mit dem aus Anisöl gewinnbaren. Die analoge Angelicasäure gab unreines Butenylanethol; allein das Dibromderivat der Säure lieferte mit kohlenstoffsaurem Natron ganz reines krystallinisches Butenylanethol, Schmelzp. 17°, Siedep. 242—245°, spec. Gew. 0,9733, von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O$. Vf. fand, dass in der Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus den Hydrobromsäuren mittels Soda diese letztere durch Silbernitrat (in wässeriger Lösung), Natriumacetat, und in einigen Fällen durch Wasser ersetzt werden kann; er schliesst hieraus, dass die Bildung dieser Körper einfach auf der Abscheidung von Hydrobrom- und Kohlensäure beruhe. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2051.)

S. Jelin, Ueber einige *Bromderivate des Naphtalins*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 514.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Barthélemy, Versuche über die *Respiration der Wasserpflanzen*. Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass die Wasserpflanzen, so lange sie unter natürlichen Bedingungen leben, keine Gase ausathmen, selbst im Sonnenlichte nicht, und dass die Gasentwickelung, welche man bisher beobachtet hat, durch die Versuchsbedingungen veranlasst werde. Nach dem Vf. besteht die Respiration der Wasserpflanzen in einer Absorption der im Wasser gelösten Luft, wahrscheinlich durch die Wurzeln, welche ganz mit Luft (30—36 p. c. Sauerstoff enthaltend) angefüllt sind. Der Sauerstoff wird durch die Pflanze absorbirt oder in der äusseren Flüssigkeit, und die relative Menge des Stickstoffes ist um so grösser, je weniger activ diese Luftcirculation ist. Was die Chlorophyll- oder Cuticularathmung betrifft, so kann man sie nicht anders als durch Untersuchung der Veränderungen constatiren, welche die gelösten gasförmigen Substanzen zwischen der grünen Oberfläche und der umgebenden Flüssigkeit erleiden. Dies ist eine sehr schwierige Frage, welche den Vf. bereits seit langer Zeit beschäftigt, aber noch weitere Untersuchungen nöthig macht. (C. r. **85**. 1055.)

Latschinoff, Ueber die *Oxydationsproducte der Cholsäure und der aus Gehirncholesterin erhaltenen Cholestensäuren durch Kaliumpermanganat*. Die genannten Säuren geben die gleichen Oxydationsproducte und scheinbar in denselben Mengenverhältnissen: nämlich Essigsäure, Kohlensäure und Cholesterinsäure. Ferner hat Vf. gefunden, dass die Angaben bezüglich der Entstehung von Stearin-, Palmitin- und Margarinsäure bei der Oxydation der Cholsäure sich auf eine unreine Säure, welcher die erwähnten fetten Säuren beigemengt sind, beziehen. Die Reindarstellung der Cholsäure gelingt nicht durch Umkrystallisiren der Säure selbst aus Alkohol und Auswaschen mit Aether, kann aber durch Umkrystallisiren des Bariumsalzes bewerkstelligt werden. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2059.)

P. Spiro, Beiträge zur *Physiologie der Milchsäure*. Vf. untersuchte, ob die Milchsäure, welche im Organismus zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, mit Blut bei Körpertemperatur in Berührung gelassen, eine Abnahme der zugesetzten Menge erfährt. Die ersten Versuche, mit milchsaurem Kalk angestellt, schienen dafür zu sprechen, insofern nur ein Drittel des angewendeten milchsauren Kalkes als Zinksalz wiedergewonnen werden konnte, allein es zeigte sich bald, dass dieses auch der Fall war, wenn das Blut unmittelbar nach dem Mischen mit dem milchsauren Kalke verarbeitet wurde, das Deficit somit nur dem angewendeten Verfahren zur Last fällt. — Sehr grosse Mengen von Milchsäure fand Vf. im Blute von Thieren, welche eine Zeit hindurch tetanisirt waren. Aus 350 ccm Blut eines Hundes erhielt Vf. 0,431 milchsaures Zink; aus 130 ccm Blut von 2 Kaninchen sogar 1,232 g. Die Milchsäure ist Fleischmilchsäure, dafür spricht der Krystallgehalt der Zinksalze. Es fragt sich nun, was aus der, in so grossen Mengen bei angestrengter Muskelthätigkeit in das Blut gelangenden Milchsäure wird. Hierüber hat der Vf. bisher nur einen vorläufigen Versuch angestellt. Im Harne des Menschen fand Vf. nach Muskelanstrengungen mit Wahrscheinlichkeit eine immerhin unbedeutende Menge Milchsäure. (Ztschr. f. physiol. Chem. 1; Med. C.-Bl. **15**. 895.)

Fr. Oltmanns, Ueber *Ferrum catalyticum* Dr. Wagner, *Ferrum dialysatum* Dr. Wagner, *Ferrum peroxychloratum s. dialysatum* Dr. Hager. (Pharm. Centralh. **18**. 401.)

7. Analytische Chemie.

H. Hager, Zur *Untersuchung des Wachses*. Die Verfälschung des Wachses mit Harz scheint in Russland eine sehr übliche zu sein. Um dieselbe nachzuweisen, genügt es, das Wachs nach der von dem Vf. früher angegebenen Methode mit verdünntem Weingeiste auszuschütteln. — Die Untersuchung auf Paraffin- oder Erdwachsgehalt ist immer etwas umständlich. Kürzer ist folgendes Präliminarverfahren. In einen Reagircylinder giebt man ca. 2,0 g Wachs, 5 ccm Natroncarbonatlösung, erwärmt bis zur Schmelzung des Wachses, mischt beide Flüssigkeitsschichten durch kräftiges Schütteln und versetzt dann nach u. nach unter Schütteln mit ca. 6 ccm Steinkohlenbenzin. Es entsteht daraus eine emulsive Masse, welche man auf eine Stunde an einen warmen Ort oder in ein Wasserbad von ca. 50° C. stellt, damit hier die Theile der Mischung Gelegenheit finden, sich zu schichten. Dann stellt man an einen Ort von gewöhnlicher Temperatur. Bei reinem Wachse findet man nach dem Erkalten über dem Wachse eine flüssige, kaum trübe Benzolschicht, bei Gegenwart von Paraffin oder Ozokerit ist diese Schicht nicht flüssig und auch trübe oder weiss. Wenn also jene flüssige Schicht vorhanden ist, so hat man nicht nöthig, auf Paraffin oder Ozokerit weiter zu reagiren. (Pharm. Centralh. **18**. 413.)

Dragendorff, *Chemische Untersuchung von Bier auf Herbstzeitlose*. (Pharm. Z. f. Russl. **16**. 705.)

M. Dunin v. Wassowicz, Beitrag zur *Getreidemehluntersuchung*. Vf. erhielt ein Mehl zur Untersuchung, von dem man angab, dass das daraus bereitete Brod beim Backen selbst bei sehr starker Hitze aussen fast verkohlte, innen aber weich blieb, nicht austrocknete und

noch einen völlig knetbaren Teig darstellte. Die Prüfung auf Schwerspath, überhaupt auf unorganische Verfälschungen ergab ein negatives Resultat. Es blieb somit nur noch die Untersuchung auf Mehlsurrogate organischer Natur übrig. Bekanntlich liefern: Weizen, (ganzes Korn) durchschnittlich 1,96 p. c. und Roggen (ganzes Korn) 1,6 p. c. Asche. Man kann somit annehmen: reines Weizenmehl (nach Abrechnung der Kleienasche) etwas über 1 p. c. und reines Roggenmehl etwas unter 1 p. c. Das Mehl der Leguminosen liefert aber durchschnittlich 3, 2 p. c. Asche. Weiterhin — reagirt Weizenmehlasche neutral, die des Roggenmehles kaum oder nur sehr schwach alkalisch, dagegen die Asche des Leguminosenmehles stark alkalisch und zwar in dem Grade, dass sie in offenen Gefässen aufbewahrt schon nach kurzer Frist feucht wird. — Da das Letztere auch bei der Asche des vom Vf. untersuchten Mehles eingetreten, war er überzeugt, dass dasselbe ein Gemisch von Roggen- und irgend einem Leguminosenfruchtmehle ist. Jetzt handelte es sich nur noch, das Legumin, den charakteristischen und wesentlichsten Bestandtheil sämmtlicher Leguminosenfrüchte, nachzuweisen. Zu dem Zwecke rührte man etwas über 100 g des Mehles mit destillirtem Wasser zu einem Brei an, brachte denselben in einen Spitzbeutel und knetete unter Wasser, das öfters erneuert wurde, so lange bis letzteres nicht mehr milchig trübe erschien. Nachdem sich die erhaltene in Wasser suspendirte Stärke abgesetzt hatte, filtrirte man die obenstehende noch immer etwas trübe Flüssigkeit ab und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade bis zu $^1/_4$ des ursprünglichen Volums ein. Beim Erkalten bildete sich auf der Oberfläche eine dünne Hautschicht und musste die Flüssigkeit nochmals filtrirt werden. In dem so erhaltenen Filtrate erzeugte Essigsäure sofort einen bedeutenden Niederschlag, der gesammelt und ausgewaschen in Ammoniak vollständig und leicht löslich war. Somit war die Art der Verfälschung constatirt. Um jedoch mit Sicherheit angeben zu können, mit welchem Leguminosenmehle das untersuchte verfälscht war, betrachtete Vf. dasselbe, so wie die daraus gewonnene Stärke unter dem Mikroskope. Die Stärkekörner des Untersuchungsgegenstandes erschienen mit denen durch Zerreiben mehrerer Roggenkörner selbstverständlich nicht völlig übereinstimmend, vielmehr konnte eine grosse Anzahl elliptischer, nierenförmiger oder kugeliger Körner mit Querrissen erkannt werden, die zweifellos von Phaseolus communis L. abstammten. Darauf gestützt gab er sein Gutachten dahin ab, dass das von ihm untersuchte Mehl fast zur Hälfte mit Weissbohnenmehl verfälscht war. Andere Leguminosenfrüchte wie Erbsen, Vitsbohnen, Linsen oder Wicken besitzen zwar auch Stärkekörner von derselben Structur, liefern aber entschieden ein stärker gelb gefärbtes Mehl. (Arch. Pharm. [3] **11**. 513.)

8. Technische Chemie.

C. Hornbostel, *Anwendung von sauerstoffreicher Luft in Gebläseöfen*. Vf. will ein Mittel gefunden haben, um die Gebläseluft ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur mit Sauerstoff zu schwängern. Er lässt einen Windstrom auf ein Gemenge von Schwefelsäure mit reinem Braunstein stossen. Das Verhältniss der beiden letzteren Substanzen ist hierbei so gewählt, wie es zur Sauerstofferzeugung, unter Hinterlassung von möglichst wenig Rückstand, sein muss. Das Gefäss, welches die Mischung enthält, wird vollständig überdeckt und nimmt nur die senkrecht auf den Boden desselben gerichtete Windeinströmungsdüse sowie das Ableitungsrohr für die oxydirte Luft auf. Durch die in Folge der Pressung bewirkte innige Berührung der Luft mit den gaserzeugenden Materialien soll hierbei auch ohne Erwärmung eine vollständige Entbindung von Sauerstoff vor sich gehen nach der Formel $MnO_2 + SO_3 = MnO,SO_3 + O$. Die Richtigkeit des Vorhergehenden vorausgesetzt, würde solche Gebläseluft selbstredend einen viel höheren Nutzeffect haben und nebenbei der Vortheil entstehen, dass zur Erzeugung des Sauerstoffes ein wenig kostspieliges Gefäss aus Holz und Blei anstatt des theuren Glases oder Platins verwendet werden kann. (Pol. J. **226**. 551.)

T. Egleston, Die *Silberextraction* nach dem Reese River-Process im Colorado. (Pol. J. **226**. 517.)

C. Erhart, Ueber einige *Phenolfarbstoffe*: die *Rosolsäure*, das *Aurin* und *Corallin*, das *Azulin*. (Arch. Pharm. [3] **11**. 481.)

M. Buchner, *Oenochemische Untersuchungen.* Vf. hat, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung von Weinen im chemischen Sinne zu gewinnen, in verschiedenen Weinen den Procentgehalt an Alkohol, Extract, Säure und Mineralsubstanz bestimmt. Der Alkoholgehalt wurde durch Destillation, der Extractgehalt durch Trocknen bei 105° im Luftstrome ermittelt und die Säure als Weinsäure berechnet.

Sorte	Alkohol Gew.-Proc.	Alkohol Vol.-Proc.	Extract	Säure	Asche
Weissweine					
Marburger	5,8	7,2	1,86	0,7	0,12
Sausaler	4.9	5,9	1,72	0.7	0,08
Windisch Bücheln	5.6	7,0	1,60	0.8	0,13
„ „	5,0	6,1	1,2	0,5	0,08
Marburger	7,9	9,9	1,4	0,7	0,14
Windisch Bücheln	7,09	8,9	4,4	0,8	0,16
„ „	6.95	8,6	4,2	0,8	0,15
„ „	7,37	9,1	1,35	0,75	0,11
Marburger	8,48	10,5	1,9	0,7	0,20
„	8,41	10,5	1,7	0,6	0,16
Radkersburger	9,2	11,4	1,4	0,8	0,11
Fünfkirchner	8,0	10,0	1,2	0,8	0,16
„	9,36	12,0	1,25	0,6	0,18
„	7.9	9,9	1,73	0,8	0,14
Weissweine beanstandet	3.4	4,3	1,2	0,6	0,05
	6,4	8,0	1,0	0,7	0,08
	4.81	6,0	1,0	0,7	0,07
	5,2	6,5	1,1	0,5	0,07

Sorte	Alkohol Gew.-Proc.	Alkohol Vol.-Proc.	Extract	Säure	Asche
Rothweine					
Tiroler	8,2	10,1	1,9	0,8	0,23
Südtiroler	8,13	10,0	1,6	0,9	0,28
Fünfkirchner	11,0	13,6	2,3	0,8	0,15
„	9,8	11,9	2,4	0.8	0,16
Sausaler	6,4	8,0	1,89	0,8	0,12
Schilcher	9,7	12,0	0,60	0,45	0,05
(aus Budapest beanstandet)					
Flaschenweine					
Jerusalemer weiss	15,58	19,0	1,7	0,8	0,14
Niersteiner	10,54	13,0	2,1	0,8	0,25
Sexzarder roth	9,78	11,9	2,4	0,6	0,18
„ „	9,8	11,9	1,4	0,8	0,19
Vöslauer roth	11,85	14,5	2,4	0,8	0,23
Meneschen Ausbr.	11,23	13 9	24,0	1,1	0,22
Marsala	13,31	16,3	5,5	0,8	0,32

(Polyt. Journ. **226.** 531.)

Ueber die Ueberschwefelsäure,

von

BERTHELOT.

Vf. hat eine neue Oxysäure des Schwefels dargestellt, welche in ihrer Zusammensetzung mit der Uebermangansäure und der Ueberchlorsäure übereinstimmt und deren Existenz mit den sonst vorhandenen Analogien der Sulphate, Chromate und Manganate in Einklang steht.

Die Ueberschwefelsäure *(acide persulfurique)* wird im wasserfreien Zustande erhalten, wenn man dunkle elektrische Entladungen mit starker Spannung auf ein Gemenge schwefliger Säure und Sauerstoff zu gleichen Volumen und im Zustande vollkommener Trockenheit einwirken lässt. Conc. Schwefelsäure verbindet sich unter diesen Bedingungen weder mit Sauerstoff noch mit Ozon direct.

Die Ueberschwefelsäure entsteht ferner, und zwar im gelösten Zustande bei der Elektrolyse einer conc. Schwefelsäurelösung. Hierbei ist sie bisher entweder mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit dem hypothetischen *Antozon* verwechselt worden.

Endlich entsteht dieselbe Säure ebenfalls im gelösten Zustande auch noch, wenn man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit conc. oder (mit weniger als 1 Aeq.) verdünnter Schwefelsäure vorsichtig mischt. Ist die Schwefelsäure dagegen mit mehr als 2 Aeq. Wasser verdünnt, so findet keine Verbindung statt. In allen Fällen aber ist die Reaction nur partiell, d. h. ein Theil des Wasserstoffsuperoxydes bleibt unverändert. Wahrscheinlich entsteht die Ueberschwefelsäure auch noch unter ver-

schiedenen anderen Umständen, bei welchen conc. Schwefelsäure sich in Gegenwart von alkalischen oder metallischen Superoxyden und anderen oxydirenden Agentien bei niederer Temperatur befindet.

Zur Darstellung der wasserfreien Verbindung bediente sich Vf. der früher von ihm beschriebenen concentrischen Röhren (1876. 698.) Nach Verlauf von 8 bis 10 Stunden ist die innere Fläche des ringförmigen Raumes mit vielen Tröpfchen einer zähen Flüssigkeit bedeckt. Mitunter verbreitet sich dieselbe auch über die Oberfläche des Glases in Form einer dünnen irisirenden Schicht. Bei 0° erstarrt die Masse krystallinisch, mitunter zu Körnern, mitunter auch zu durchsichtigen, dünnen, biegsamen, mehrere Centimeter langen Nadeln, von denen einige die ganze Röhre durchsetzen, während andere fest an dem Glase wie glänzende Schuppen haften bleiben. Das Aussehen dieser Säure erinnert ganz an Schwefelsäureanhydrid, doch unterscheidet sich letzteres dadurch, dass es opak ist und viel feinere, weniger lange und weniger breite Nadeln bildet.

Die Ueberschwefelsäure besitzt eine beträchtliche Dampfspannung, welche sich bei einer Temperatur von 10° schon auf mehrere Centimeter erhebt; daher ändert sie auch in den Röhren, in denen man sie aufbewahrt, durch spontane Sublimation leicht ihren Ort.

Die Ausbildung der Säure zu schönen Krystallen tritt jedoch nicht unter allen Umständen ein; mitunter bleibt sie ganz flüssig oder bildet doch nur verworrene Krystalle. Die Analyse ergiebt indess immer dieselbe Zusammensetzung, welche weder durch zufällige Gegenwart einer geringen Spur von Wasser, Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure (durch Ozon gebildet), noch salzartiger Verbindungen (herrührend von der Einwirkung auf das Glas) wesentlich beeinträchtigt wird, Beimengungen, welche gleichwohl die Krystallisation verhindern oder hemmen. Diese Verunreinigungen hängen von der Natur des Glases, sowie von der Gegenwart von Stickstoff ab. Die Zusammensetzung der Säure wurde sowohl durch Synthese als auch durch Analyse bestimmt. Wenn die Reaction vollendet ist, evacuirt man mittels der Quecksilberpumpe das in der Röhre rückständige Gas, misst und analysirt dasselbe und vergleicht es mit den Verhältnissen des ursprünglichen Gemenges. Der Rest muss $^1/_8$ von letzterem betragen:

$$\underset{4\text{ Vol.}}{S_2O_4} + \underset{4\text{ Vol.}}{O_4} = \underset{\text{fest}}{S_2O_7} + \underset{1\text{ Vol.}}{O}$$

Dies entspricht einer Reduction des Volums von 8 : 1. Bei zwei Versuchen wurde erhalten:

Ursprüngl. Volum	Rückstand	Verhältniss
38,5 ccm	4,7 ccm	8,2
82,0	10,5	7,9.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass 4 Vol. schweflige Säure sich mit 3 Vol. Sauerstoff verbinden, um Ueberschwefelsäure zu bilden:

$$S_2O_4 + O_3 = S_2O_7.$$

Durch die Analyse wurde dieses Ergebniss bestätigt. Hierbei verfuhr man folgendermaassen. Die Röhre wird über einer titrirten Lösung von Zinnchlorür geöffnet. Letztere wird alsbald wegen des verminderten Gasdruckes im Inneren der Röhre eingesogen und theilweise oxydirt; die Abnahme des Titers, durch übermangansaures Kali bestimmt, ergiebt das Gewicht des absorbirten Sauerstoffes. Man fällt hierauf die Schwefelsäure in der Flüssigkeit durch Barytlösung. Zwei Bestimmungen, mit schön krystallisirter Säure ausgeführt, ergaben:

Ueberschüssiger Sauerstoff	Schwefelsäure (SO_3)	Verhältniss
8,23	83,4	10,1
10,00	94,1	9,4

Das theoretische Verhältniss $S_2O_6 = 80 : O = 8$ ist gleich 10.

Es ist dem Vf. auch gelungen, die in der Röhre enthaltene Substanz direct zu wägen*; das Gesammtgewicht wurde gleich 104,0 gefunden, während das Gewicht der unverbundenen Elemente gleich 10,0 + 94, 1 = 104,1 war.

Diese analytischen Resultate beweisen, dass die Ueberschwefelsäure nur aus Schwefel und Sauerstoff besteht.

Die Analyse wurde übrigens noch auf verschiedenen anderen Wegen ausgeführt, welche Verf. in seiner ausführlichen Abhandlung später genauer beschreiben wird. Folgendes sind die Methoden:

1. Oxydation einer titrirten Lösung von Eisenvitriol; die Abnahme des Titers wird durch übermangansaures Kali bestimmt. Man verfuhr auf zweierlei Weise. Entweder wurde die Sulphatlösung direct in die Röhre eingeführt oder letztere wurde zuerst mit conc. Schwefelsäure gefüllt, welche die Ueberschwefelsäure löst, ohne Sauerstoff zu entwickeln; dann wurde die Säure mit viel Wasser verdünnt und alsbald mit Eisenvitriol titrirt. Beide Methoden ergaben dieselben Resultate.

2. Oxydation einer neutralen Lösung von Jodkalium. Man bestimmt das abgeschiedene Jod durch eine titrirte Lösung von Hyposulphit.

3. Oxydation einer titrirten Lösung von schwefliger Säure, wobei der Verlust des Titers durch eine titrirte Jodlösung gemessen wurde. Hierdurch konnte festgestellt werden, dass sich bei der Reaction keine Unterschwefelsäure gebildet hatte, ein Umstand, der einzutreten scheint, wenn man bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure arbeitet.

Durch alle diese Analysen wurde die Formel S_2O_7 bestätigt.

Die Ueberschwefelsäure kann bei Temperaturen in der Nähe des Nullpunktes leicht mehrere Tage lang aufbewahrt werden; allein sie ist doch nicht sehr beständig; nach 14 Tagen beginnt sie sich freiwillig zu zersetzen. Ihre wässerige Lösung zerfällt sehr rasch. Ihre Lösung in conc. Schwefelsäure ist zwar etwas beständiger, entwickelt aber doch allmälig Sauerstoff, und nach Verlauf von 6 Wochen ist sie vollständig zerstört.

Die Ueberschwefelsäure zerfällt beim Erhitzen sogleich in Sauerstoff u. Schwefelsäureanhydrid. An der Luft stösst sie dicke Dämpfe aus und verwandelt sich auf Kosten des atmosphärischen Wassers in Schwefelsäurehydrat. In conc. Schwefelsäure löst sie sich ohne Sauerstoffentwickelung und diese Lösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sofort Zersetzung eintritt. Selbst nach Verlauf von 24 Stunden ist der Titer einer solchen Lösung noch nicht in wahrnehmbarer Weise verändert; aber es entwickelt sich doch aus allen diesen Flüssigkeiten langsam Sauerstoff. Vermischt man die Lösung in (reiner oder verdünnter) Schwefelsäure mit Platinschwarz, so tritt eine rasche Sauerstoffentwickelung ein, besonders beim Erwärmen. Die freie Ueberschwefelsäure verwandelt die schweflige Säure in Schwefelsäure:

$$S_2O_7 + SO_2 \text{ verdünnt} = 3\,SO_3 \text{ verdünnt}.$$

*Die Röhre, welche die Ueberschwefelsäure enthielt, wurde durch eine Pumpe mit trockner Luft gefüllt, verschlossen, gewogen, darauf der Inhalt mit Zinnchlorür behandelt, die Röhre ausgewaschen, getrocknet und von Neuem gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen betrug 99 mg und entsprach dem Gewichte der ursprünglichen Substanz minus dem Gewichte der Luft, welche die dampfförmige Ueberschwefelsäure in Folge ihrer eigenen Spannung verdrängt. Letztere wurde bestimmt, indem man einen Theil des Dampfes mittels der Quecksilberpumpe extrahirte, woraus sich dann leicht das Gewicht der verdrängten Luft berechnen liess; dasselbe wurde gleich 5 mg gefunden.

In einer grossen Menge conc. Schwefelsäure gelöst, verwandelt sie dagegen die schweflige Säure zum grossen Theile in Unterschwefelsäure:

S_2O_7 gemischt mit $n\,SO_4H$ + $2\,SO_2$ verdünnt = S_2O_5 verdünnt + $2\,SO_3$ verd.

In Berührung mit Wasser löst sich die Ueberschwefelsäure und stösst unter Aufbrausen dicke Dämpfe aus; das Aufbrausen ist die Folge einer Sauerstoffentwickelung. $^1/_4$ oder $^1/_5$ der Säure bleibt aber eine kurze Zeit lang unzersetzt und kann noch durch Jodkalium nachgewiesen werden. Die Sauerstoffentwickelung dauert, nachdem das erste Aufbrausen vorüber ist, mit geringer Intensität fort, was die Folge einer fortwährenden freiwilligen Zersetzung ist. Reichliche Mengen von Schwefels. in der Flüssigkeit verleihen der Ueberschwefelsäure eine grössere Beständigkeit, selbst dann, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt. Auch unter diesen Umständen aber wird die Säure nicht vollkommen beständig.

Barytwasser bringt ähnliche Erscheinungen hervor wie Wasser: Eine grössere Menge Sauerstoff entwickelt sich sogleich unter Entstehung von schwefels. Baryt, während eine kleinere Menge der Säure unzersetzt bleibt und überschwefels. Baryt bildet. Aber auch dieses Salz zersetzt sich bald unter Sauerstoffentwickelung und Bildung von schwefelsaurem Baryt. Diese Abscheidung des freien Sauerstoffes lässt sich sehr gut beobachten, wenn man die Flüssigkeit sogleich nach der Einwirkung des Barytwassers filtrirt und etwas durch Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung hinzusetzt.

Der überschwefelsaure Baryt hat wahrscheinlich die Formel S_2O_7,BaO, doch blieben bis jetzt alle Versuche, ihn in beständiger, zur Analyse geeigneter Form zu erhalten, fruchtlos.

Der Hauptcharakter der gelösten Ueberschwefelsäure beruht auf ihrer grossen Neigung, sich in Sauerstoff und Ueberschwefelsäure zu spalten, sei es unter dem Einflusse der Zeit, sei es durch Wärme, sei es in Berührung mit Platinschwarz. Oben wurde gezeigt, dass sie in der Kälte leicht das Jodkalium, das schwefelsaure Eisenoxydul, die schweflige Säure und das Zinnchlorür oxydirt, aber diese oxydirende Kraft ist weniger allgemein und weniger energisch als die des Chlors, des Ozons und anderer Oxydationsmittel. In der That wird in der Kälte weder arsenige Säure noch Oxalsäure in saurer Lösung oxydirt, wodurch sich die Ueberschwefelsäure dem Wasserstoffsuperoxyde nahe stellt. Von letzterem aber unterscheidet sie sich wieder dadurch, dass sie keine Ueberchromsäure bildet und das übermangans. Kali nicht reducirt. Sie kann neben Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger oder schwefelsaurer Lösung bestehen, ebenso auch mit Ozon im wasserfreien wie im gelösten Zustande.

Die Existenz der Ueberschwefelsäure giebt Anlass zu mancherlei theoretischen Erwägungen. Vf. beschränkt sich für jetzt auf folgende Andeutungen. Der Schwefel und der Sauerstoff bilden eine Reihe gut bestimmter Verbindungen, deren Sauerstoffgehalt nach Aequivalenten wächst:

SO_2 : O (unbek., analog dem Cu_2O);	SO_2 : O_5 (Unterschwefelsäure);
: O_2 (unterschweflige Säure);	: O_6 (Schwefelsäure);
: O_3 (unbek., analog Mn_2O_3);	: O_7 (Ueberschwefelsäure);
: O_4 (schweflige Säure);	: O_8 (unbek., analog Os_2O_8).

Diese Reihe umfasst alle möglichen Typen der einfachen Verbindungen, welche der Sauerstoff mit den Metalloiden oder den Metallen bildet. Vom Schwefel, Chlor und Stickstoff kennt man zur Zeit fünf dieser Glieder; das höchste Glied repräsentiren in den meisten bekannten Fällen die Säuren, welche 7 Aeq. Sauerstoff enthalten, nämlich die Ueberchlorsäure, Ueberjodsäure, Uebermangansäure, Ueberchromsäure, Heptaruthensäure (von Deville und Debray) und endlich die Ueberschwefelsäure. Diese überoxydirten Säuren, deren Zusammensetzung ganz analog ist, zeigen eine

auffallende Analogie in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, sowie auch im Isomorphismus. Sie bilden einen wahren molecularen Typus. In dem Typus RO_7 sind 7 Aeq. Sauerstoff mit sehr verschiedenen Elementen associirt. Aber es ist bemerkenswerth, dass die Eigenschaften des Typus durch den Sauerstoff und nicht durch sein Antagoniston bestimmt werden; sie sind also in der Associationsweise selbst begründet und nicht in den einzelnen Elementen für sich betrachtet. Dies steht im Widerspruche mit dem, was die Werthigkeitstheorie verlangt.

In der That giebt es kaum verschiedenere Elemente als den Schwefel, das Chlor und das Mangan. Ihre Oxydationsstufen:

Unterschweflige Säure und Manganoxyd, S_2O_2 und Mn_2O_2,
Chlorige Säure, Manganoxyd u. Chromoxyd, ClO_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3,
Schweflige Säure, Unterchlors. u. Mangansuperoxyd, S_2O_4, ClO_4, Mn_2O_4,
Unterschwefelsäure und Chlorsäure, S_2O_5 u. ClO_5

zeigen keine Analogie. Eine solche existirt nur für das Chrom und das Mangan von Anfang an und setzt sich Glied für Glied fort, wenn man zur Mangansäure, Chromsäure und Schwefelsäure, Mn_2O_6, Cr_2O_6, S_2O_6 aufsteigt. Aber sie wird durchaus vollständig bei den Verbindungen von der Formel RO_7. Die gemeinschaftlichen Eigenschaften dieses Moleculartypus resultiren daher nicht aus den darin enthaltenen Elementen, denn sonst müssten sie ja in der ganzen Reihe existiren; sie entwickeln sich vielmehr nur durch den Act der Gruppirung im Einklange mit den Theorien, welche Vf. vertritt und welche für die Interpretation und die Voraussicht aller Erscheinungen, sowie für die Entdeckung der Fundamentalgesetze der modernen Chemie genügen.

Vf. wird das Studium der überoxydirten Säuren anderer Elemente auf den in dieser Abhandlung beschriebenen Wegen weiter verfolgen. (C. r 86. 20.)

Kleine Mittheilungen.

Die Verification des Baumé'schen Aräometers, von Berthelot, Coulier und d'Almeida. Da die Baumé'schen Aräometer, wie sie aus den Händen der Anfertiger hervorgehen, selten untereinander übereinstimmen, so haben die Vff. sich der Mühe unterzogen, das Verfahren der Verificirung dieser Instrumente näher auseinander zu setzen. Das Folgende ist ein Auszug ihrer darüber publicirten Abhandlung.

I. *Die von Baumé gegebene Definition der festen Punkte seines Aräometers.* In der noch während seines Lebens erschienenen 8. Auflage seiner Eléments de Pharmacie heisst es (Bd. I. 341) wörtlich: „Man nehme ein gläsernes Hydrometer (Aräometer, Senkwage), und bezeichne die Stelle, bis zu welcher dasselbe nicht mehr im Wasser untersinkt, mit Null; dies ist der erste Punkt (terme). Zur Feststellung des zweiten Punktes bereite man eine Auflösung von 15 Pfd. reinen trocknen Kochsalzes in 85 Pfd. Wasser, senke in diese das Instrument und bezeichne die Stelle, wo es eben daraus noch hervorragt, mit 15, dies ist der zweite Punkt. Den Zwischenraum zwischen diesen beiden Punkten theile man in 15 gleiche Theile oder Grade. Der so graduirte Raum dient zur Grundlage der Eintheilung des unteren Theiles der Röhre in derselben Weise. Alle diese Operationen müssen in einem Keller vorgenommen werden und die Flüssigkeiten hinreichend lange darin stehen bleiben, um die geeignete Temperatur, welche 10° (R.) über dem Frierpunkte des Wassers oder 12,5°C. sein soll, anzunehmen."

Das waren Baumé's eigene Instructionen, und die genau danach verfertigten Instrumente müssen natürlich untereinander übereinstimmen, während, wenn man sich Abweichungen davon erlaubt, die Resultate nothwendig anders ausfallen werden.

II. *Dichtigkeit der Normallösungen und Tabellen.* Der Ausgangspunkt aller Operationen zum Zweck der Herstellung und Verificirung des Baumé'schen Aräometers ist die Anfertigung einer normalen Salzlösung und die Ermittelung des Gewichtes eines Liters dieser Solution. Zu ihrer Anfertigung wogen also die Vff. 15 Thle. reines trocknes Kochsalz und 85 Thle. destillirtes Wasser zusammen und fanden dann, dass 1 l dieser Solution, bei 12,5°C. mit Messinggewichten und unter einem Luftdrucke von 760 mm gewogen, 1110,57 g beträgt. Hieraus und aus dem Gewichte eines

Liters Wasser bei derselben Temperatur und unter demselben Luftdrucke ist die nachstehende Tabelle construirt.

Tabelle über das Verhältniss der Grade des Baumé'schen Aräometers zu dem Gewichte eines in der Luft, unter dem Drucke von 760 mm und bei der Temperatur von 12,5° C. gewogenen Liters Flüssigkeit.

Grade	Liter-Gewichte	Grade	Liter-Gewichte	Grade	Liter-Gewichte
0	998,404	26	1210	51	1520,5
1	1005	27	1220	52	1536
2	1012	28	1230	53	1552,5
3	1019	29	1240,5	54	1569
4	1026	30	1251	55	1586
5	1033	31	1262	56	1603
6	1040	32	1272,5	57	1620
7	1047,5	33	1283	58	1638
8	1055	34	1295	59	1656,5
9	1063	35	1306	60	1675
10	1070,5	36	1318	61	1694
11	1078	37	1330	62	1714
12	1086	38	1342	63	1734
13	1094	39	1354	64	1754,5
14	1102	40	1366	65	1775
15	1110,57	41	1379	66	1797
16	1119	42	1392	67	1819
17	1127,5	43	1405	68	1841,5
18	1136	44	1418,5	69	1865
19	1145	45	1432,5	70	1889
20	1154	46	1446,5	71	1914
21	1163	47	1460,5	72	1938
22	1172	48	1475	73	1964
23	1181,5	49	1490	74	1990
24	1191	50	1505	75	2017
25	1200,5				

Diese Tabelle kann nicht nur bei 12,5° C., sondern auch bei solchen Temperaturen, welche bis zu 15° und noch ein wenig höher hinaufgehen, benutzt werden, weil dadurch kein wesentlicher Fehler entsteht. Nur hat man dabei immer zu beachten, dass, wenn bei einer gewissen Temperatur, z. B. bei 14°, das Instrument in die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Punkte einsinkt, die Tabelle das Gewicht eines bei derselben Temperatur von 14° gemessenen Liters dieser Flüssigkeit anzeigt.

III. *Verification des Aräometers.* Zu diesem Zwecke können zwei gleich gute Methoden angewandt werden.

1. Zuerst vergewissert man sich, dass das Aräometer bei 12,5° C. in destillirtem Wasser auf Null steht. Alsdann ermittelt man das Gewicht von Litern Flüssigkeiten verschiedener Dichtigkeit, z. B. mehr oder weniger concentrirter Lösungen von Kochsalz, Zinkvitriol, Zuckersyrup, Glycerin, Schwefelsäure etc. Wenn das Gewicht eines Liters einer dieser Flüssigkeiten festgestellt ist, so giesst man dieselbe bei einer gewissen Temperatur, etwa bei 12,5°, in einen Cylinder und senkt das Aräometer in dieselbe unter Einhaltung derselben Temperatur. Das Aräometer zeigt nun den mit der obigen Tabelle correspondirenden Grad an. Die Hauptsache ist, dass die Temperatur der Flüssigkeit, wobei das Liter gewogen worden, genau mit derjenigen, wobei das Aräometer in derselben schwebt, übereinstimmt. Wenn man die ganze Scala zu verificiren wünscht, so muss man Solutionen wählen, deren Litergewichte zwischen 1000 und 2000 g liegen. Will man aber das Aräometer für besondere Zwecke benutzen, z. B. zur Prüfung der Glycerine, so braucht man nur solche Gewichte mit Sorgfalt zu verificiren, welche mit denen der käuflichen Glycerine correspondiren, und das lässt sich mittels der obigen Tabelle leicht ausführen.

2. Die zweite Methode erfordert die Anwendung einer guten Wage, welche mittels eines Hakens, einer Schnur und einiger kleinen Rollen höher und tiefer gestellt werden kann. Unter eine der beiden Schalen (A) wird ein 12 bis 15 cm langer seidener Faden oder ein Haar befestigt, und an das untere Ende desselben ein Stecknadelkopf grosses Stück weiches Wachs, an welches das Aräometer zu kleben ist. In die andere Schale (B) legt man so viel Gewicht, um gewissen Gewichten in der Schale A das Gegengewicht zu halten und die Zunge der Wage auf Null zu bringen, wenn das Aräometer in Wasser von 12,5° C. bis zu Null eingetaucht ist. Dieses Gegengewicht lässt man während aller folgenden Verificationen in der Schale B liegen. Das Aräometer wird hierauf in der

Luft gewogen und sein Gewicht notirt. Nun taucht man es wieder in Wasser von 12,5° C. bis zu Null, stellt das das Wasser und das Aräometer enthaltende Gefäss unter die Schale A der Wage, hängt den Faden an den Stiel des Aräometers, entfernt von der Schale A allmälig so viel Gewicht, als dem Gewichte des Aräometers, multiplicirt mit 0,03367, 0,06733 etc. (wie in der folgenden Tabelle angegeben), entspricht, und wenn die Zunge der Wage auf Null steht, was man durch Heben der Wage erreicht, so muss das Aräometer diejenigen Grade anzeigen, welchen jenen Zahlen gegenüber gestellt sind.

Angezeigte Grade	Zahlen, mit welchen das Gewicht des Aräometers multiplicirt werden muss	Angezeigte Grade	Zahlen, mit welchen das Gewicht des Aräometers multiplicirt werden muss
5	0,03367	45	0,30300
10	0,06733	50	0,33666
15	0,10100	55	0,37033
20	0,13467	60	0,40400
25	0,16833	65	0,43766
30	0,20200	70	0,47133
35	0,23566	75	0,50500
40	0,26933		

Wenn z. B. der 25. Grad eines Aräometers, welcher in der Luft 57,3 g wiegt, verificirt werden soll, so multiplicirt man letztere Zahl mit 0,16833 u. entfernt ein dem Producte = 9,645 g gleiches Gewicht von der Schale A. Ist alsdann die Wage so weit gehoben, dass der Zeiger auf Null steht, so muss das Aräometer 25 Grade anzeigen, vorausgesetzt, dass es in Wasser von 12,5° C. eintaucht.

Das Aräometer muss einige Grade oberhalb der Eintauchstelle angefeuchtet und beim Ablesen dieser Stelle ebenso verfahren werden, wie beim Graduiren einer Röhre. (Rep. de Pharm. 1. 623; Arch. Pharm. [3] 11. 429.)

Darstellung von Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande, von G. Brügelmann. Vf. verfährt zu diesem Zwecke wie bei der von ihm angegebenen Darstellung von reinem Aetzkalk (1876. 56), indem er die salpetersauren Salze der genannten Metalle in einem Porcellankolben oder Porcellantiegel einer starken Glühhitze aussetzt. Er beschreibt das Verfahren ausführlich, macht Mittheilungen über die Krystallform und über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der krystallisirten Oxyde. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 2. 466.)

Technische Notizen.

Alcarazzathon. Im Orient, sowie in Südeuropa werden bekanntlich vielfach Kühlkrüge für Wasser angewendet, sog. Alcarazzas, die aus porösem Thone bestehen. Ihre Wirkung ist die, dass kleine Mengen Wasser durch die Poren der Gefässwände dringen und vermöge rascher Verdunstung eine Abkühlung bis um 10° C. hervorrufen. In Deutschland haben sich diese Krüge übrigens nicht einführen können und die in Berlin versuchte Nachahmung derselben ist unseres Wissens wieder aufgegeben worden. Die geologische Reichsanstalt in Wien hat nun vor einiger Zeit eine Probe porösen Thones von Kum in Persien untersuchen lassen, der zur Anfertigung derartiger Alcarazzas verwendet wird. Dieser Thon ist lichtbraun gefärbt, in Folge eines Gehaltes an Eisenoxydhydrat und wird nach dem Glühen rothbraun; er ist gut plastisch und braust stark mit Säuren in Folge eines beträchtlichen Gehaltes an kohlensaurem Kalk. Es enthalten 100 Theile:

43,41	Kieselsäure	0,27	kohlens. Magnesia
15,13	Thonerde	Spuren	Alkalien
5,00	Eisenoxyd	9,82	Wasser
26,13	kohlens. Kalk	Summa 99,67.	

Diese Zusammensetzung zeigt nach der in den Verhandlungen der geologischen Reichsanstalt ausgesprochenen Ansicht, in welcher Weise die Porosität der daraus verfertigten Gegenstände entsteht. Der kohlensaure Kalk ist nämlich in sehr feiner Vertheilung in der Masse enthalten, und da die Gefässe wahrscheinlich bei mässiger Temperatur gebrannt werden, so wird durch ein langsames Entweichen der Kohlensäure des Kalkes eine Contraction der Masse verhindert, und bilden sich in dem Scherben viele feine Poren, gleichsam Abzugskanäle der Kohlensäure. Jedenfalls dürfen die

aus diesem Thon hergestellten Gefässe nur bei niedriger Temperatur gebrannt werden, da der Thon vermöge seiner Zusammensetzung nur wenig feuerfest sein kann.

Hierzu bemerkt STEGMANN in der Ztschr. f. d. ges. Thonwaarenindustrie, dass die Porosität nicht allein durch das Entweichen der Kohlensäure, sondern auch durch den beim Glühen entstehenden Verlust des im Thone chemisch gebundenen Wassers hervorgerufen werde. Die Kohlensäure allein würde die grosse Porosität der Alcarazzas schwerlich vermitteln. Die Bemerkung, dass der Thon von Kum nach dem Glühen rothbraun gefärbt erscheint, stehe im Widerspruche mit den Angaben SEGER's, nach denen „eine Gelbfärbung kalkhaltiger Thone noch in deutlicher Weise eintritt, wenn dieselben auf je 1 p. c. Eisenoxyd wenigstens 3 bis 3,5 p. c. kohlensauren Kalk enthalten. Die Gelbfärbung tritt bei um so niedrigerer Brenntemperatur ein u. ist um so heller, je mehr der Gehalt an kohlensaurem Kalk dieses Minimum übersteigt". Demnach müsste der Thon von Kum zu den entschieden gelb sich brennenden Thonen gehören.

Die Redaction der Thonindustrieztg. dagegen bemerkt, dass die durch Austreibung der Kohlensäure nothwendig entstehende Porenbildung doch nicht so unerheblich sei, da der Kohlensäuregehalt sich auf 13,62 p. c. berechnet. Die durch Austreibung der Kohlensäure entstehenden Porenräume vermehren sich, wie STEGMANN richtig bemerkt, um die durch den Wasserverlust sich bildenden Hohlräume. Erwähnt muss dabei werden, dass Thone, die einen so starken Gehalt an kohlensaurem Kalk haben, beim Trocknen nur mässig, beim Brennen fast gar nicht schwinden, so dass dem Thone durch die Schwindung die Porosität nicht wieder verkürzt wird. Wenn in der Notiz der geologischen Reichsanstalt gesagt wird, dass der Thon beim Glühen sich rothbraun färbt, so ist dies wahrscheinlich eine im Platintiegel auf einem Bunsen'schen Brenner gemachte Beobachtung. Hiermit würde sich der von STEGMANN gerügte Widerspruch zwischen der Rothbraunfärbung des Thones und den Angaben von SEGER ganz zwanglos lösen. Die rothbraune Farbe ist eben die Schwachbrandfarbe stark kalkhaltiger Thone. Gelbfärbung würde bei etwas höherer Temperatur eintreten. Thatsächlich waren die auf der Wiener Weltausstellung in grossen Mengen ausgestellten Alcarazzas, die zum Theil aus jenen Gegenden stammten, sämmtlich gelb. (Deutsche Ind.-Ztng. 1877. 425.)

Ausnutzung der schwefligen Säure in den Blende-Röstgasen. Bekanntlich ist die Metallindustrie sehr häufig in die Lage versetzt, schädliche Gase in sehr bedeutenden Mengen entwickeln zu müssen; diese Gase lassen sich nicht unter allen localen und technischen Verhältnissen so diffundiren, dass die Nachbarschaft keinerlei Belästigung verspürte. Da sich aus einer solchen Belästigung, auch wenn ein Schaden nicht unmittelbar nachgewiesen werden kann, sehr leicht kostspielige Streitigkeiten entwickeln können, so ist jede Condensation solcher Gase, womöglich in Form verwerthbarer Producte, ein willkommener Ausweg. Unter den vorgeschlagenen Methoden der Bindung und Condensation ist die Benutzung der bei der Blenderöstung entwickelten schwefligen Säure zur Darstellung von Alaun aus Alaunschiefer deshalb von vorwiegendem Interesse für die Metallurgie, weil sie gestattet, die üblichen Blenderöstöfen beizubehalten. Dieser Vorzug wird allerdings compensirt durch das beschränkte Vorkommen kalihaltiger Schiefer oder anderer Materialien. Besucht man aber die Zinkhütten von Flône und Amplin an der Maas in Belgien, welche die alten Alaunschieferhalden des Striches zwischen Flemalle und Corfalie aufarbeiten, so erfährt man, dass diese Alaunschiefer nicht sehr reich an Alkalien sind, und geräth auf den Gedanken, dass es solche Thonschiefer mehr geben müsse, welche sich mittels heisser Röstgase ebenso vitrioliren lassen dürften, wie die genannten. Der Kaligehalt der belgischen Schiefer ist auf 4 p. c. angegeben worden; den Ingenieuren, welche Blenden zu rösten haben, dürfte im Bereiche des Devon- und des Kohlengebirges wohl mancher Schiefer aufstossen, der nahezu einen ähnlichen Alkaligehalt besitzt und sich zur Alumisation eignet. Ob sich nicht auch Granite, welche meist mehr als 4 p. c. Kali enthalten, durch Röstgase zersetzen lassen, ist eine weitere Frage. (Oest. Ztschr. 25. 491.)

Gewinnung des Metalles aus seinen Silicaten; von S. PITT. (Engl Pat.) Die Silicate von Kupfer, Nickel und Cadmium werden mit Schwefelsäure digerirt und die erhaltene Lösung wird eingedampft und calcinirt. Die letztgenannte Operation muss so ausgeführt werden, dass wohl das Kieselsäurehydrat in das Anhydrid übergehe, das metallische Sulphat aber nicht zersetzt werde. Durch Auslaugen bringt man das Metall in Lösung und scheidet die Kieselsäure ab. (Ber. Chem. Ges. 10. 1975.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 7. **Chemisches** 13. Februar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Voigt, Notiz zur numerischen Bestimmung der *Constanten des Weber'schen Grundgesetzes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 476.)

E. Warburg und **v. Babo,** Ueber eine Methode zur Untersuchung der *gleitenden Reibung fester Körper.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 406.)

Akos Szathmári, Die *Bestimmung der Schallgeschwindigkeit* mittels der Methode der Coincidenzen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 418.)

A. Abt, *Geschwindigkeit der Wellenbewegung in weichen Schnüren.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 422.)

O. E. Meyer, Beobachtungen von Ad. Rosencranz über den *Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung von Flüssigkeiten.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 387.)

O. Lohse, Ueber die *Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasgebläsen.* Der hohe Kohlenstoffgehalt derjenigen Leuchtgasarten, welche aus kohlenwasserstoffreichen Rückständen und Abfällen der Theerverarbeitung bereitet werden, macht dieselben zu Beleuchtungszwecken im Allgemeinen ganz geeignet, bei ihrer anderweitigen Benutzung jedoch, wie sie im chemischen und physikalischen Laboratorium vorkommt, haben sich nicht unerhebliche Schwierigkeiten gezeigt. So geschieht es z. B. bei Verwendung gewöhnlicher Gasgebläselampen, dass der erzeugte Luftstrom die Flamme auslöscht. Es ist dem Vf. gelungen, diesem Uebelstande auf eine sehr einfache Weise abzuhelfen, indem er dicht vor der Ausströmungsöffnung von Gas und Luft eine kleine Flamme anbringt, die das Gasgemisch immer wieder entzündet. Es entsteht hierdurch eine continuirliche Folge von Explosionen, die jedoch so rasch aufeinander folgen, dass die erzeugte Stichflamme sich äusserlich nicht von der gewöhnlichen Gebläseflamme unterscheiden lässt. Was den Hitzegrad der Flamme anbelangt, so ist derselbe, nach den bisher angegebenen Versuchen zu urtheilen, höher als bei Verwendung von Steinkohlengas. Zur Entzündung des Gasgemisches diente anfänglich die Flamme einer kleinen messingenen Spirituslampe, neuerdings sind auf des Vfs. Veranlassung hin besondere Gasgebläse für Fettgas construirt worden, bei denen die Entzündungsflamme ebenfalls durch Gas gespeist wird. Diese Apparate sind von Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin zu beziehen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2.** 479.)

2. Allgemeine Chemie.

E. Selvay und **R. Lucion,** Bemerkungen über die *Einwirkung wasserfreier Säuren auf wasserfreie Basen.* Die Mittheilung, welche Béchamp hierüber gemacht hat (1877. 802), veranlasst die Vff. zu folgender Notiz. Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, und Natron, Na_2O, können innig miteinander gemischt bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander bestehen, aber eine Erwärmung um weniger als 100° genügt, um augenblicklich die Verbindung mit grosser Heftigkeit zu bewirken. Nach mehreren vorläufigen Versuchen wurde folgendermaassen verfahren. In einem kupfernen Ballon, der ungefähr 1 l fasste, brachte man 125 g

eines Gemenges der beiden Körper in denjenigen Mengen, welche zur Bildung von neutralem phosphors. Natron nöthig sind, indessen wurde ein kleiner Ueberschuss von Natron angewendet, damit dieses das Wasser bindet, welches während der übrigens möglichst raschen u. mit grösster Vorsicht ausgeführten Manipulation absorbirt werden konnte. Hierauf wurde im Ballon das Vacuum (1 cm) hergestellt u. derselbe durch einen gefetteten Kautschukpfropfen geschlossen, welcher durch eine vor der Lampe zugeschmolzene Glasröhre durchbohrt war. Man erhitzte darauf den Ballon über der Gaslampe und in weniger als einer Minute entstand eine heftige Explosion. Der Ballon wurde zerschmettert und ein dicker Dampf erfüllte das Laboratorium. Bemerkenswerth ist, dass der Kautschukstöpsel, welcher sehr leicht schloss und durch eine geringe Kraft herausgezogen werden konnte, so lange der Kolben noch nicht evacuirt war, im intacten Halse desselben geblieben war. Die Explosion muss daher nothwendig mit momentaner Schnelligkeit erfolgt sein und eine so hohe Temperatur hervorgebracht haben, dass das Phosphat oder seine noch nicht vollständig verbundenen Componenten in Dampf verwandelt werden konnten. In der That lässt sich aus den Zahlen, welche man für die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Basen hat, berechnen, dass die Temperatur bis ungefähr 3750° steigen kann. Eine solche Schnelligkeit schliesst auch die Annahme aus, dass die Wirkung durch eine kleine Menge zufällig vorhandenen Wassers bewirkt werden konnte. Endlich könnte man noch an die Gegenwart von freiem Phosphor oder phosphoriger Säure denken, doch könnten beide immer nur in sehr geringer Menge vorhanden sein, so dass sie kaum als die Ursachen einer so heftigen Explosion angesehen werden dürfen. Uebrigens erinnerte der Geruch des Dampfes ganz und gar nicht an die genannten Körper, sondern vielmehr an den der Pulvermasse. Wenn man statt Natron Kalk anwendet, so ist die Reaction immer noch eine sehr lebhafte, aber es bedarf einer höheren Temperatur, ungefähr 250°, um sie hervor zu bringen. Statt Phosphorsäure lässt sich ferner Schwefelsäureanhydrid anwenden, welches bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht wirkt; aber beim Erhitzen findet die Verbindung desselben mit der Base so rasch statt, dass man keine Dämpfe des sonst so flüchtigen Anhydrids beobachten kann. Bei allen diesen Versuchen kann man die Reaction erst durch einen Tropfen Wasser, den man auf das Gemenge bringt, bewirken. Endlich verbindet sich präcipitirte Kieselsäure in der Kälte mit Natriumoxyd unter der letztgenannten Bedingung. Was die theoretische Bedeutung der Versuche betrifft, so kann man darin wohl nicht eine Bestätigung der dualistischen Theorie und noch weniger ein Argument gegen die Unitärtheorie, welche jetzt fast ganz allgemein angenommen ist, erblicken. In der That liegt in der letzteren nichts, was der Annahme entspräche, dass durch die Verbindung eines Säureanhydrids mit einem Oxyd ein Salz entstehen könne. Wenn diese Theorie die Salze als Säuren definirt, in denen der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist, so bezweckt sie durch diese Definition nichts Anderes als gewisse Analogien hervortreten zu lassen. Nicht aber will sie damit irgend eine andere Entstehungsart der Salze für unmöglich erklären. Daraus, dass zwei Composanten eine Verbindung eingehen, folgt noch nicht, dass diese in der Verbindung nun auch in ihrer ursprünglichen Constitution fortfahren zu existiren. Die Unitärtheorie nimmt in dem phosphors. Natrium nur Phosphor, Sauerstoff und Natrium an, welche so gruppirt sind, dass ihren Affinitäten Genüge geschieht. Sie betrachtet das Salz nicht als aus einer Säure und Base bestehend, sondern fasst es als ein homogenes Ganze auf, welches aus verschiedenen Einzelverbindungen entstehen kann, z. B. $Na_3 + H_3PO_4$; $3Na_2O + P_2O_5$; $6NaHO + P_2O_5$; $3Na_2O + (H_3PO_4)_2$; $6NaHO + 2H_3PO_4$; $Na_3P + O_4$ und wahrscheinlich auch $Na_3 + P + O_4$ gasförmig. Dies sind, abgesehen von den Wechselzersetzungen, die Reactionen, welche dasselbe phosphors. Natrium geben können, mag letzteres nun durch Substitution, durch directe Addition oder durch Elimination von Wasser entstehen. Warum nun eine dieser Reactionen wählen, um zu sagen, dass gerade sie ein Bild von der intimen Constitution der Körper gebe? Wird man behaupten können, dass das schwefels. Blei aus Bleisuperoxyd u. Schwefligsäureanhydrid bestehe, weil es durch directe Addition der beiden Körper erhalten werden kann? (C. r. **85**. 1166.)

V. Meyer, Ueber *Dampfdichtebestimmung*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2068.)

A. Ditte, *Thermische Untersuchung über das Chlorcalcium*. Wenn man wasserfreies Chlorcalcium in so wenig als möglich Wasser löst, so steigt die Temperatur in dem Maasse, als die Lösung erfolgt. Verdünnt man diese Lösung, nachdem sie ihre ursprüngliche Temperatur wieder angenommen hat, durch successiven Wasserzusatz, so steigt die Temperatur bei jeder neuen Verdünnung und diese Zunahmen werden allmälig geringer, um zuletzt, nachdem die gesammte Wassermenge sehr beträchtlich geworden ist, gänzlich zu verschwinden. Bei der Auflösung von 1 Aeq. wasserfreiem Chlorcalcium in 9 Aeq. Wasser entwickeln sich +7065 Cal. Setzt man dieser Lösung successive 3, 6, 7 und 12 Aeq. Wasser zu, was im Ganzen 12, 18, 25 und 37 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Anhydrid ausmacht, so entwickeln sich successive +438, +243, +114, +81 Cal. Weiterer Zusatz brachte keine neue Temperaturveränderung hervor. Es ist leicht zu zeigen, dass die Wärmeentwickelung für eine bestimmte Menge Wasser immer dieselbe ist, mag man diese auf einmal oder allmälig zusetzen.

1 Aeq. Salz u. 12 Aeq. Wasser entwickeln +7526 Cal.; nun ist nach oben 7065+438 = 7503.
Ein Zusatz von 13 Aeq. Wasser entwickelt +350; nach oben 243 + 114 = 357.
Ein Zusatz von 12 Aeq. Wasser entwickelt +79.

Die Wärmemenge, welche durch Auflösen von 1 Aeq. Chlorcalciumanhydrid in überschüssigem Wasser entwickelt wird, beträgt im Mittel $Q = +7948$ Cal. Wenn man krystallisirtes Chlorcalcium CaCl + 6HO in Wasser löst, so beobachtet man stets eine Temperaturerniedrigung. Wenn aber die Lösung einmal eingetreten ist, so erhitzt sich die Flüssigkeit jedes Mal, wenn man eine neue Menge Wasser zusetzt; diese Erhitzungen nehmen allmälig ab und hören zuletzt ganz auf, wenn die Wassermenge sehr beträchtlich geworden ist. Durch Auflösung von 1 Aeq. Chlorcalciumhydrat in 6 Aeq. Wasser beträgt die Temperaturerniedrigung —2620 Cal. Wenn man dieser Lösung successive 6 und 18 Aeq. Wasser zusetzt, so entwickeln sich +281 und +175 Cal. und durch neuen Wasserzusatz wird dann die Temperatur nicht mehr in wahrnehmbarer Weise verändert. Hieraus folgt, dass die durch die Auflösung von 1 Aeq. Chlorcalciumhydrat in überschüssigem Wasser entwickelte Wärme $Q = -2164$ Cal. ist. Der directe Versuch ergab —2254 Cal. Da durch nachträglichen Wasserzusatz zu einer Lösung von Chlorcalciumhydrat eine Erwärmung eintritt, so ist anzunehmen, dass die ursprüngliche Temperaturerniedrigung der Aenderung des Aggregatzustandes des krystallisirten Salzes bei seinem Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand zuzuschreiben ist, wobei nothwendig eine gewisse Wärmemenge latent werden muss. Die Zahl Q entspricht daher ihrem absolutem Werthe nach der Differenz zwischen der latenten Wärme l und der Lösungswärme q. Löst man *flüssiges* Chlorcalciumhydrat, CaCl + 6HO, in Wasser, so beobachtet man stets eine Temperaturerhöhung und wie gross auch die zugesetzte Wassermenge sein möge, so ist die Erhitzung immer dieselbe wie die, welche eine Lösung von gleichem Gehalt Anhydrid giebt, wenn man sie mit den entsprechenden Mengen Wasser verdünnt. Flüssiges Chlorcalciumhydrat ist leicht zu erhalten, indem es, wenn es in seinem Krystallwasser geschmolzen wird, im Zustande der Ueberschmelzung bleibt. Um dieses flüssige Salz dann mit Wasser zu verdünnen, muss man letzteres sehr vorsichtig zusetzen, so dass sich zwei Schichten bilden, welche man behutsam mischt. Geschieht der Wasserzusatz rasch, so krystallisirt das Salz nicht selten, bevor es sich löst, wobei es seine latente Schmelzungswärme abgiebt und dieselbe dann wieder aufnimmt. Hierdurch aber wird der Versuch getrübt. Vf. fand für 1 Aeq. überschmolzenes Chlorcalciumhydrat beim Mischen mit 6 Aeq. Wasser +1754, mit 9 Aeq. +1997, mit 12 Aeq. +2111 und mit 16 Aeq. Wasser +2192 Cal. Setzt man die ganze Wassermenge auf einmal zu, so entwickeln sich +2179 Cal. Das flüssige Chlorcalciumhydrat verhält sich also wie das Anhydrid, wenn es in derselben Menge Wasser gelöst wird. Die Wärmeentwickelungen, welche durch Zusatz einer gewissen Menge Wasser in der einen dieser Lösungen entstehen, sind identisch mit den in der anderen entstehenden. Die Zahl $+2192 = q$ repräsentirt die Lösungswärme von 1 Aeq. Chlorcalciumhydrat in überschüssigem Wasser bei 12°. Zieht man sie von der zuerst gefundenen Zahl Q ab, so erhält man die latente Schmelzungswärme des Hydrates $l = -4365$ Cal. für 1 Aeq. Diese Zahl l kann auch direct bestimmt werden, indem man sich dazu des überschmolzenen Hydrates bedient, welches man durch ein Krystallfragment zum Krystallisiren bringt. Man findet auf diese Weise $l = -4377$ Cal. Die Erscheinung der Auflösung des Chlorcalciumanhydrids in Wasser kann hiernach in verschiedene Phasen getheilt werden: 1. das feste Anhydrid verbindet sich mit Wasser, ohne seinen Zustand zu ändern und giebt festes Chlorcalciumhydrat, CaCl, 6HO; zu gleicher Zeit geht auch die entsprechende Wassermenge p, welche sich mit dem Salze verbindet, aus dem flüssigen in den festen Zustand über und giebt $p\lambda$ Cal., und ausserdem entwickeln sich noch A Cal. in Folge der Verbindung des Salzanhydrids mit diesem Wasser. 2. Das Chlorcalciumhydrat, CaCl, 6HO, wird flüssig unter Absorption von l Cal. 3. Endlich löst sich das Salz in Wasser unter Entwickelung von q Cal.; man hat also für den ganzen Vorgang folgende Gleichung:

$$Q = p\lambda + A - l - q.$$

Nun ist $p\lambda = 54 . 79{,}25 = 4279{,}5$; λ und q sind durch die Versuche bekannt und demnach hat man

$$+ 7948 - 4279 + 4377 - 2179 = A = + 5867.$$

Dies ist die Wärmemenge, welche durch die Hydratation von 1 Aeq. Chlorcalciumanhydrid bei 12° entwickelt wird. Sind für ein Salz die Quantitäten l und q einmal bestimmt und die spec. Wärmen in festem und flüssigem Zustande c und c' bekannt, so ist es leicht, die Temperatur zu berechnen, welche man durch Auflösen des Salzes in einer gewissen Menge Wasser erhält. Wendet man gleiche Mengen Chlorcalciumhydrat und Wasser von 0° an und nimmt man an, dass die spec. Wärme der Lösung die mittlere von der des Wassers und des flüssigen Salzes ist, so hat man als Resultat der Temperaturerniedrigung in Folge der Auflösung $t = -14°$. Haben beide Substanzen vor der Mischung +15°, so ist $t = -0{,}6°$. Diese Rechnung findet durch den Versuch ihre Bestätigung. Man kann auf die gleiche Weise auch die Temperatur einer Kältemischung aus Schnee und Chlorcalcium berechnen.

Wendet man 4 Thle. $CaCl_2 6HO$ und 3 Thle. Schnee an und hat das Salz $+15^o$, während der Schnee 0° hat, so berechnet sich auf Grund der obigen Zahlen, dass die Temperatur, wenn das Gemenge zu $^3/_4$ geschmolzen ist, -46° beträgt. Person giebt die Temperatur dieses Gemenges auf $-48{,}5^o$ an. (C. r. **85**. 1103.)

4. Organische Chemie.

Jul. Züblin, Ueber *Normalnitrobutan*. Dasselbe wurde aus normalem Butylalkohol dargestellt, indem man diesen in das Jodür umwandelte und das letztere mit Silbernitrat versetzte. Die Formel ist $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2.NO_2$. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet bei 151—152° (corr.), verhält sich wie eine schwache Säure, giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Normalbutylamin, wird durch Salzsäure in Hydroxylamin und Normalbuttersäure gespalten, geht durch Einwirkung von salpetriger Säure in Normalbutylnitrolsäure über und giebt ein Mono- und Dibromderivat. Aus dem Monobromderivat wurde durch Einwirkung von Kaliumhydrat und Kaliumnitrit *Normaldinitrobutan*, $CH_3—CH_2—CH_2—C(NO_2)_2H$, erhalten; von welchem man das Kalium- und Silbersalz, sowie ein Monobromderivat darstellte. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2083.)

Jul. Züblin, Zur Kenntniss des *primären Isonitrobutans*. Von diesem schon durch Demole (1874. 467) bekannten Körper hat Vf. das Monobromnitro- und Monobromdinitroderivat dargestellt. Ferner erhielt er durch Einwirkung von Isonitrobutankalium auf salpetersaures Diazobenzol das Isonitrobutylazophenyl. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2087.)

L. Liebermann, Bemerkungen über die Abhandlung von Kosmann (1877. 739). Verf. führt mehrere Umstände an, welche zu der Annahme berechtigen, dass die von K. behauptete *Umwandlung von Glycerin in Zucker* auf Irrthümern beruht. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2095.)

W. Michler u. U. Hanhardt, Ueber *Dimethylamidophenylglyoxalsäure*. Das Henry'sche Chlorid der Aethyloxalsäure, $COCl—COOC_2H_5$, giebt mit Dimethylanilin erwärmt, einen Aether der oben genannten Ketonsäure, $C_6H_4N(CH_3)_2—CO—COOC_2H_5$, aus welchem die freie Säure $C_6H_4N(CH_3)_2—CO—COOH$ durch Verseifen mit Baryt, Darstellen des Bleisalzes u. Behandeln des letzteren mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde. Sie krystallisirt in kleinen gelblichen Blättchen oder Nadeln u. schmilzt bei 187°. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2081.)

A. Bauer und **J. Schuler**, Vorläufige Mittheilung über eine *Synthese der Pimelinsäure*. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. II. Abth. **76**. 18; C.-Bl. 1877. 562; 1878. 69.)

V. Meyer, *Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper*. Kaliumacetessigester giebt mit salpetersaurem Diazobenzol folgende Reaction:

$$CH_3COCHKCOOC_2H_5 + C_6H_5N_2NO_3 + H_2O = KNO_3 + C_6H_5N_2CH{<}\begin{matrix}COOH_3\\COOH\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Sollte die hierbei entstehende stickstoffhaltige Substanz, mit deren Untersuchung Mallebrein beschäftigt ist, die für die Derivate des Acetessigesters charakteristischen Spaltungen zeigen, so wäre die Bildung einfacher gemischter Azokörper zu erwarten, deren Radicale theils der aromatischen, theils der fetten Reihe angehören. Mit salpetriger Säure entsteht aus dem Acetessigester nach der Reaction $CH_3COCH_2COOC_2H_5 + ONOH = H_2O + C_6H_9O_4N$ eine neue stickstoffhaltige Säure, deren Zusammensetzung Vf. noch durch die Analyse krystallisirbarer Derivate zu controliren gedenkt. Solche erwartet er vom Methylacetessigester, welcher mit salpetriger Säure ein schön krystallisirendes Derivat giebt, zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2075.)

W. Knecht, Einige *Molecular gewichtsbestimmungen*. Es wurden als Dampfdichten gefunden: Reten 8,28 (ber. für $C_{18}H_{18}$ 8,10), Fluoren 5,77 (ber. 5,78), Stilben 6,42 (ber. 6,23) u. Chrysen 7,95 (ber. 7,89). (Ber. Chem. Ges. **10**. 2073.)

E. Ador und **J. M. Crafts**, *Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium*. In einer früheren Mittheilung haben die Vff. gezeigt, dass bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium zuerst Benzoylchlorid und dann als Endproduct Benzophenon entstehen:

$$COCl_2 + C_6H_6 = C_6H_5COCl + HCl$$

und

$$C_6H_5COCl + C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5 + HCl.$$

In derselben Weise reagiren Toluol und Kohlenoxychlorid auf einander; hier tritt der Wasserstoff nicht aus der Methylgruppe, sondern aus dem Radical C_6H_5 aus und man erhält als Endproduct das Keton $CH_3—C_6H_4—CO—C_6H_4—CH_3$. Als intermediäres Product tritt das Chlorid einer Methylbenzoësäure auf, und man begegnet hier derselben Schwierigkeit, letzteres zu trennen als bei dem analogen Falle des Benzoylchlorides. 200 g Toluol wurden mit 130 g Kohlenoxychlorid und Chloraluminium behandelt, indem man nur mit kleinen Mengen arbeitete und die Operation nach 10 Minuten durch Hinzufügung von Wasser unterbrach, um die totale Umwandlung des Säurechlorides zu verhüten. Die wässerige Lösung wurde mit Aether extrahirt und das Toluol mit Natron behandelt, wodurch man ungefähr

5g einer Säure erhielt, von der weiter unten die Rede sein soll. Indem man so eine grosse Menge Kohlenoxychlorid opferte, um das Mittelglied der Reaction zu erhalten, realisirte man die Synthese

$$C_6H_5CH_3 + COCl_2 = CH_3.C_6H_4.COCl + HCl.$$

Das Hauptproduct ist aber unter diesen Bedingungen immer *Ditolylketon*. Durch auf —15° abgekühltes Toluol wird das Kohlenoxychlorid in grosser Menge absorbirt. Einer solchen Mischung wurde Chloraluminium in kleinen Quantitäten zugesetzt, bis keine Reaction mehr stattfand, selbst nicht beim Erhitzen im Wasserbade. Das mit Wasser behandelte und darauf destillirte Product geht zum grösseren Theile bei 330° über. Die Fractionen 325 bis 340° wurden in Alkohol gelöst und sich selbst überlassen; nach einigen Tagen setzten sich schöne, dem rhombischen Systeme angehörende Krystalle ab. Das Thermometer zeigte 92° während der Krystallisation des vorher geschmolzenen Ketons. Der Siedepunkt liegt bei 333—333,5° (uncorr., 200° im Dampfe). Die Analyse stimmte vollkommen mit der Formel $C_{15}H_{14}O$. Man kennt drei Ketone von dieser Formel. Das eine wurde von Popoff dargestellt und bildet Krystalle, welche bei 30° schmelzen und bei 320—321° sieden; es ist das Dibenzylketon, $CO(CH_2C_6H_5)_2$, welches durch Oxydation Kohlensäure und Benzoësäure giebt. Das zweite ist das *Diparatolylketon*, $CO(C_6H_4CH_3)_2$, und wurde von Fuchs durch Destillation von paratolylsaurem Calcium erhalten. Dieser Autor beschreibt es nicht genauer, sondern giebt nur an, dass er durch Oxydation mit Salpetersäure Toluylbenzoylsäure, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$, erhielt, und dass es ihm nicht gelang die zweite Methylgruppe zu oxydiren. Seinem Ursprunge nach konnte der von Fuchs erhaltene Körper identisch mit dem Keton sein, welches Weiler durch Oxydation von Dimethylphenylmethan, Fischer durch Oxydation von Dimethylphenyläthan und Hepp durch Oxydation von Ditolyläthylen erhielten. Dieses Keton krystallisirt in Form des rhombischen Systems, schmilzt bei 95° (uncorr.) und giebt durch Oxydation zuerst Toluylbenzoësäure, welche bei 222° schmilzt, dann eine Benzophenondicarbonsäure, $CO(C_6H_4CO_2H)_2$, und wird durch Natriumamalgam zu der Verbindung $C_{15}H_{16}O$, welche bei 69° schmilzt, reducirt. Das Keton der Vff. giebt bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung zwei Säuren, welche mit denen der drei genannten Autoren Aehnlichkeit haben. Man benutzt zur Trennung derselben die geringe Löslichkeit des Kaliumsalzes der ersteren. Die Säure wird aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure in Form gelatinöser Flocken gefällt. Sie schmilzt bei 228° und sublimirt ohne Zersetzung. Das Silbersalz, $C_{15}H_{11}O_3Ag$, wurde analysirt. Die zweite Säure erhält man in Form einer gelatinösen Masse, indem man das Kaliumsalz derselben durch eine Säure fällt; sie schmilzt und sublimirt über 300°. Das Silbersalz gab bei der Analyse 43,8 statt 44,62 p. c. Ag. Die Säure ist demnach nicht vollkommen frei von Monocarbonsäure. Endlich giebt das Keton der Vff. in Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam behandelt ebenfalls den Körper $C_{15}H_{16}O$ in Form kleiner in Alkohol sehr löslicher, bei 61—61,5° schmelzender Nadeln. Ungeachtet dieser geringen Unterschiede in den Schmelzpunkten glauben die Vff. doch ihr Keton als identisch mit dem Dimethylbenzophenon von Weiler, Fischer und Hepp ansprechen zu dürfen. Nach der Krystallisation des Ketons aus der erkalteten, selbst bis auf —15° abgekühlten Lösung bleibt immer noch ein Oel gelöst, welches zu wiederholten Malen destillirt und soviel wie möglich durch mehrere Krystallisationen von dem krystallisirbaren Keton befreit bei 314 bis 317° (uncorr.) siedet. Die Vff. hielten dieses Oel zuerst für ein flüssiges Isomeres, sie erhielten aber bei der Analyse mindestens 1 p. c. Kohlenstoff zu wenig, und bei der Oxydation entstanden dieselben Säuren wie bei der Oxydation des krystallisirten Ketons; deshalb ist es wahrscheinlich, dass keine isomere Verbindung vorliegt, sondern dass es nur das schon beschriebene Keton ist, welches durch Beimengung einer fremden Substanz am Krystallisiren verhindert wurde. In allen Fällen waren die Körper $C_6H_5CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$ und $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4CH_3$ nicht entstanden, weil diese bei der Oxydation Benzoësäure und α-Toluylsäure resp. Benzoësäure, Toluylsäure und Phtalsäure liefern müssen, von denen keine Spur aufgefunden wurde.

Es blieb nun noch übrig, den Platz des Wasserstoffatoms zu bestimmen, welches aus dem Radical Phenyl eliminirt und durch COCl in der ersten Phase der Reaction ersetzt worden ist. Die physikalischen Eigenschaften der beim ersten oben beschriebenen Versuche erhaltenen Säure beweisen, dass diese *Paratoluylsäure* ist; sie schmilzt bei 177—178°, ist wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem, krystallisirt in Nadeln, sublimirt ohne Zersetzung in Nadeln, welche dem benzoës. Calcium ähneln, und das Silbersalz, welches wenig löslich in heissem Wasser ist und in Blättchen krystallisirt, gab bei der Analyse 44,15 anstatt 44,44 p. c. Ag. Uebrigens erhält man dieselbe Säure in fast theoretischer Menge, wenn man das Ditolylketon einige Stunden lang mit geschmolzenem kaustischen Natron zum Sieden erhitzt. Der fragliche Körper ist daher *Paratolylketon*. (C. r. **85**. 1163.)

R. Benedikt, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Phloroglucin*. Hlasiwetz hat in seinen Untersuchungen über das Phloroglucin auch die Bereitung eines Tribromphloroglucins beschrieben (1856. 38); es ist ihm jedoch entgangen, dass bei weiterer Einwirkung von Brom noch andere höchst interessante Producte entstehen, die Vf. nun einem näheren Studium unterzogen hat. Setzt man zu einer Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in Wasser

allmälig 10 Thle. Brom zu, so ballt sich das Anfangs ausgeschiedene, nadelförmige Tribromphloroglucin erst zu gelben Flocken, dann zu harten Klumpen zusammen. Die Flüssigkeit wird nach einigen Stunden abgegossen. Sie enthält neben Brom und Bromwasserstoffsäure nur geringe Mengen einer organischen von Dibromessigsäure verschiedenen Säure, deren Bildung analog der glatten Spaltung des Phloroglucins in drei Moleküle Dichloressigsäure durch Chlor zu erwarten gewesen wäre. Das feste Product der Reaction besteht zum grössten Theile aus einem neuen Körper, den Vf. vorläufig *Phlorobromin* nennt, um an seine Abstammung und Bildungsweise zu erinnern. Zu seiner Reindarstellung führt am besten folgendes Verfahren. Man krystallisirt das lufttrockene Rohproduct aus heissem Chloroform um, wobei man schon gut ausgebildete, jedoch noch tief gelb gefärbte Prismen erhält. Um sie farblos zu bekommen, erwärmt man sie mit Wasser und überschüssigem Brom durch einige Stunden auf dem Wasserbade, bis sämmtliches Brom abdestillirt ist, der Rückstand wird wieder aus Chloroform umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man das Phlorobromin in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 152° C. schmelzen. Beim Erhitzen verkohlt es unter reichlicher Entwickelung von Bromdämpfen. Es ist unlöslich in Wasser und wird selbst beim Kochen weder von Kalilauge noch von Salpetersäure angegriffen. Ebensowenig wirkt Natriumamalgam (unter Wasser) darauf ein. Die Analyse ergab die Formel C_6Br_2HO. Die Bildung des Phlorobromin aus Phloroglucin könnte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_6H_6O_3 + 5Br_2 = C_6Br_2HO + 2H_2O + HBr.$$

Die Krystalle sind nach Messungen von Ditscheiner rhombische Prismen.

Einwirkung von Ammoniak auf Phlorobromin. Uebergiesst man Phlorobromin mit wässerigem Ammoniak, so beginnt sofort eine lebhafte Reaction, die schon nach einigen Minuten beendigt ist. An Stelle der Krystalle hat sich nun ein schweres Oel abgeschieden, welches durch seinen Geruch, durch seine Dichte und die Fähigkeit, beim Kochen mit Anilin und alkoholischer Kalilauge Phenylcarbylamin zu geben, leicht als Bromoform zu erkennen ist. Ein zweites Product der Reaction befindet sich in der ammoniakalischen Lösung. Es kann daraus nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt werden. Die ätherische Schicht hinterlässt beim Verdunsten eine reichliche weisse Krystallmasse, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle leicht rein erhalten werden kann. So dargestellt bildet der neue Körper (er sei vorläufig mit *A* bezeichnet) grosse, rein weisse, undurchsichtige Krystalle mit rauher Oberfläche. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen erhält man ihn in dünnen, durchsichtigen Blättern. Seine wässerige Lösung reagirt neutral. Der Schmelzpunkt liegt bei 124° C. Beim Erhitzen ist er unzersetzt flüchtig. Die Analyse der im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab die Formel $C_5Br_6H_4N_2$. Der Körper *A* entsteht aus Phlorobromin nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6Br_2HO}_{\text{Phlorobromin}} + 2NH_3 = \underbrace{C_5Br_6H_4N_2}_{A} + \underbrace{CBr_3H}_{\text{Bromoform}} + H_2O$$

Beim Erwärmen mit Kalilauge zersetzt er sich unter Bildung von Ammoniak und Bromoform. Man kann ihn ferner leicht in eine bromhaltige Säure überführen (deren Amid er wahrscheinlich ist, wenn man ihn nach der Vorschrift von H. Beckurts und R. Otto (1877. 244) mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden auf 120° C. erhitzt. Das genaue Studium dieser bromhaltigen Säure wird, wie Vf. hofft, sicheren Aufschluss über die Constitution des Phlorobromins und seiner Derivate geben. Vorderhand konnte er nur constatiren, dass sie krystallisirbare Blei-, Baryt-, Silber- und Ammonsalze giebt.

Einwirkung von Alkohol auf Phlorobromin. Löst man Phlorobromin in warmem Alkohol und setzt nach einigen Stunden viel kaltes Wasser zu, so werden an Stelle des Phlorobromin zwei Zersetzungsproducte aus der Lösung gefällt. Das eine bildet eine ölige Flüssigkeit und konnte bis jetzt nicht ganz rein erhalten und näher untersucht werden. Das zweite besteht aus feinen Nadeln, die durch Absaugen von anhaftendem Oele befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform leicht gereinigt werden. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse zu C_3Br_5HO gefunden. Der Schmelzpunkt liegt bei 76° C., beim Kochen mit Kalilauge entweicht Bromoform, es war also zu vermuthen, dass das vorliegende Product Pentabromaceton sei. Um über diesen Punkt Gewissheit zu erlangen, stellte Vf. Pentabromaceton zur Vergleichung aus Aceton dar. Eine von Ditscheiner ausgeführte krystallographische Messung constatirte die Identität der beiden Producte.

Pentabromaceton. Eine alkoholische Lösung von Pentabromaceton reagirt Anfangs neutral, wird jedoch schon nach einigen Stunden sauer, während gleichzeitig der Geruch nach Bromoform auftritt. Pentabromaceton wird, entgegen den Angaben von Cloez nicht nur durch alkoholische, sondern auch durch wässerige Ammoniakflüssigkeit leicht in Dibromacetamid übergeführt. Dasselbe kann nach der von H. Beckurts und R. Otto für das Propionitril angegebenen Methode quantitativ in Dibromessigsäure übergeführt werden,

deren Barytsalz, $C_3Br_3Hba'O_3 + 3H_2O$ analysirt wurde. (Nach Schäffer, 1871. 402, krystallisirt $C_3Br_3Hba'O_3$ mit nur 2 aq.) Pentabromaceton ist bis jetzt durch Bromen von Aceton, Brenztraubensäure, Citronensäure und Chelidonsäure erhalten worden. Ebenso hat Städler die Bildung von Pentachloraceton bei der Chlorung einer grösseren Anzahl organischer Körper beobachtet. Es scheint nun nicht unwahrscheinlich, dass sich in vielen dieser Fälle als Endproducte der Bromung oder Chlorung Körper bilden, die dem Phlorobromin entsprechen, und die dann erst durch das gewöhnlich gebräuchliche Umkrystallisiren aus Alkohol zerlegt werden. Aehnliche Beispiele dieser Art sind das leichte Zerfallen von Schreder's Isotrichlorglycerinsäure in Chloroform und Oxalsäure und des vom Vf. durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromphloroglucin erhaltenen Körpers in Brompikrin und Oxalsäure. In dieser Beziehung stehen dem Phlorobromin wohl auch die von Stenhouse aus Brenzkatechin und Pyrogallol erhaltenen Brom- und Chlorproducte nahe, deren Zersetzungsproducte noch eines eingehenden Studiums bedürfen. Vf. wird nach weiteren ähnlichen Zwischenproducten der Bromung suchen. (Sitzungsb. d. Wien. Akad. II. Abth. **76**. 117.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber *Dichloraniline*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2089.)

M. Prud'homme, Ueber die *Synthese des Indols*. In Bezug auf die Notiz von Baeyer und Caro über die Darstellung des Indols durch Zersetzung von Aethylanilin durch Wärme (1877. 390. 584) erinnert Vf. daran, dass er im Jahre 1873 schon diese Umwandlung bewirkt hat, indem er von den Basen ausging, welche Hofmann durch Einwirkung von Aethylendibromid auf Anilin erhielt. Es sind dies die folgenden drei isomeren Basen: Aethylenphenylamin, $(C_2H_4)(C_6H_5)N$, Diäthylendiphenyldiamin, $(C_2H_4)_2(C_6H_5)_2N_2$ und Triäthylentriphenyltriamin, $(C_2H_4)_3(C_6H_5)_3N_3$. Das Rohproduct der Einwirkung von Anilin auf Aethylendibromid wurde mit Zinkpulver destillirt und ergab sofort den charakteristischen Geruch des Indols. Zu besseren Resultaten gelangt man, wenn man das Rohproduct zuerst reinigt, indem man das entstandene bromwasserstoffsaure Anilin entfernt und die Basen durch Zusatz von Kali abscheidet. Diese werden dann zuerst mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt und dann mit Zinkpulver geschmolzen. Unter den verschiedenen Körpern, welche hierbei entstehen, befindet sich auch das Indol. Es wird durch seine Haupteigenschaften erkannt, nämlich den Geruch, den Schmelzpunkt, seine unbeständige Verbindung mit Salzsäure und die Entstehung von unlöslichem salpeters. Indol bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure. Ausser dem Indol entstehen bei diesen oxydirenden u. reducirenden Processen noch verschiedene andere Körper, wahrscheinlich aus der Reihe des Indigotins. Vf. bezweckt durch diese Mittheilung keine Prioritätsreclamation, da die Synthese des Indols von B. u. C. nicht identisch mit der seinigen ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **28**. 558.)

R. Godeffroy und **C. Ledermann**, Zur *Unterscheidung der Chinaalkaloide*. Die Untersuchungen erstrecken sich meist auf die mikroskopische Beobachtung von Chininsulphat, Conchininsulphat, Cinchoninsulphat und Cinchonidinsulphat. (Arch. Pharm. [3] **11**. 515.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Weisbach, Beitrag zur Kenntniss des *Miargyrites*, krystallographische Messungen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 455.)

E. Riedl, Ueber das *Schwefelkiesvorkommen des Sannthales*. (Oest. Ztschr. **25**. 537.)

F. Winter, *Kohlensäurehaltige Mineralquelle* von Gerolstein in der Eifel. Diese im Kyllthale bei Gerolstein entspringende Quelle zeichnet sich nicht allein durch ihren Reichthum an freier Kohlensäure aus, sondern enthält auch nicht unbeträchtliche Mengen Kochsalz, kohlensaures Natron, kohlensaure Magnesia und Glaubersalz. Nach Winter's Analyse enthalten 10,000 Theile:

Chlornatrium	15,1200	Kohlensauren Kalk	2,6400
Schwefels. Natron	3,7600	Kohlens. Eisenoxydul	Spuren
Kohlensaure Magnesia	2,9000	Kieselsäure	0,2200
Kohlensaures Natron	7,3600		32,0000.

An freier Kohlensäure sind darin enthalten 42,2500; diese Mineralquelle gehört demnach mit zu den vorzüglichsten Deutschlands. (Arch. Pharm. [3] **11**. 550.)

Chandler und **Cairns**, *Analyse des Wassers aus dem artesischen Brunnen* der Stadt Sheboyan, Wisconsin. In einer Gallone wurden gefunden folgende

Basen und Säuren		*oder Salze*	
Natrium	120,7034 Gran	Chlornatrium	306,9436 Gran
Kalium	7,5813	Chlorkalium	14,4822
Lithium	0,0175	Chlorlithion	0,1062
Calcium	63,3626	Chlormagnesium	54,9139
Barium	Spuren	Chlorcalcium	27,8225
Magnesium	13,8730	Bromnatrium	0,1873
Eisen	0,1587	Jodnatrium	Spuren
Mangan	0,0542	Schwefelsaurer Kalk	169,8277
Aluminium	0,1283	„ Baryt	Spuren
Chlor	252,1086	Doppeltkohlens. Kalk	13,6583
Brom	0,1458	„ Eisen	0,5044
Jod	Spuren	„ Mangan	0,1742
Schwefelsäure	99,8986	Phosphors. Kalk	0,0383
Phosphorsäure	0,0175	Saures bors. Natron	Spuren
Borsäure	Spuren	Thonerde	0,1283
Kohlensäure in Carbonaten	3,8777	Kieselsäure	0,4665
„ für Dicarbonate	3,8777	Organische Stoffe	Spuren
Kieselsäure	0,4665		589,2534
Organische Stoffe	Spuren		
Wasser in den Dicarbonaten	1,5863		
Sauerstoff	21,3957		

(Amer. Chemist; Arch. Pharm. [3] **11**. 548.)

7. Analytische Chemie.

Coquillion, Anwendung des *Palladiumdrahtes zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen in der Luft*. Um kleine Mengen Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff in der Luft zu bestimmen, war man bisher genöthigt, diesen Gasen eine explosive Mischung hinzuzufügen. Vf. schlägt statt dessen vor, in der Luft einen Palladiumdraht bis zur Rothgluth zu erhitzen. wodurch die geringsten Mengen von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff verbrannt werden, ohne dass man nöthig hätte, irgend ein explosives Gasgemenge zuzufügen. Um alle Messungen auf dieselbe Temperatur und denselben Druck zurückzuführen, arbeitet Vf. mit der Pipette und dem Troge von Doyère, der mit Regulator versehen ist. Der Kohlenwasserstoff wurde sorgfältig in einer engen graduirten Glasröhre, welche noch Zehntel-Cubikcentimeter abzulesen gestattet, gemessen. Die Luft wurde gleichfalls in einer Röhre mit gleicher Graduirung gemessen. Dann wurden beide Gase gemischt und nach dem Mischen eine nochmalige Messung ausgeführt, deren Resultat die Summe der beiden vorhergehenden Messungen ergab. Vf. beschreibt nun die besondere Einrichtung seines Apparates, bezüglich deren auf das Original zu verweisen ist. Man erhitzt den Palladiumdraht zuerst zur schwachen Rothgluth, wobei man eine Verminderung des Gasvolums beobachtet. Eine solche Volumverminderung findet auch bei Anwendung reiner Luft statt und ist die Folge einer Oxydation des Palladiumdrahtes. Bei der Weissglühhitze wird das gebildete Oxyd aber wieder zersetzt, indem in reiner Luft das Volum allmälig wieder seine ursprüngliche Grösse annimmt. Man muss deshalb, wenn man kohlenwasserstoffhaltige Luft hat, helle Kirschrothgluth, die der Weissgluth nahe ist, anwenden. In solcher Weise wurden drei Kohlenwasserstoffe: Methan, Aethylen und Acetylen untersucht. Zahlreiche Experimente wurden ausgeführt, von denen Vf. nur die auf das Methan bezüglichen anführt. Dieselben ergaben befriedigende Resultate. (C. r. **85**. 1106.)

L. Sipöcz, Ueber die *Bestimmung des Wassers in Silicaten* durch Aufschliessung mit kohlensaurem Alkali. (Sitzungsber. der Wien. Akad. II. Abth. **76**. 51; C.-Bl. 1877. 552.)

M. Kretschmar, Zur *Analyse des Butterfettes*. Vf. hat die Hehner'sche Methode, welche auf Bestimmung der in Wasser unlöslichen Fettsäuren beruht, geprüft. H. giebt an, dass eine unverfälschte Butter höchstens 88 p. c. solcher Säuren enthalten darf. Verf. fand jedoch diese Grenze höher gelegen, indem er bei mehreren unzweifelhaft reinen Butterproben über 89 p. c. erhielt. Trotzdem ist die Methode vollständig brauchbar, da alle übrigen von ihm untersuchten Fette und verschiedene Sorten von Kunstbutter beträchtlich mehr, meist über 95 p. c. unlöslicher Säuren ergaben. Man wird hiernach eine Butter erst dann als verfälscht ansehen dürfen, wenn ihr Gehalt an in Wasser unlöslichen Fettsäuren 90 p. c. überschreitet. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2091.)

8. Technische Chemie.

Aug. Hartmann, Die *Phosphoritdistricte* in Spanisch-Estremadura. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **37**. 3.)

Ed. Behlig, Die *Speisewasserreinigung mittels Magnesiapräparat.* (Pol. J. **226**. 527.)
Ferd. Fischer, Bemerkungen zu vorstehender Notiz. (Pol. J. **226**. 530.)

H. Schwarz, Ueber *neue explosive Mischungen.* Der Dynamit übertrifft zwar wegen seiner energischen Wirkung alle übrigen Sprengmittel, aber gerade darin liegt die Ursache, dass seine Anwendung für Bruchsteine und für Kohlen nicht gerade vortheilhaft ist, da er auf die nächste Umgebung des Bohrloches zu heftig einwirkt u. zu viel kleine Bruchstücke liefert. Vf. wurde deshalb von einem Industriellen veranlasst, ein geeigneteres Sprengmittel für Braunkohlen herzustellen. Bei den Versuchen, die er zu diesem Zwecke angestellt hat, hat er vorzüglich solche Mischungen versucht, bei welchen der Schwefel und der Schwefelkohlenstoff nicht wie im Schiesspulver blos mechanisch gemengt, sondern chemisch mit einander verbunden sind. Von zahlreichen Verbindungen, die er geprüft hat, ist er zuletzt beim äthylxanthogensauren Kali stehen geblieben, obwohl auch das Methylxanthat genügen kann, während das Amylxanthat nur einen geringen Erfolg ergiebt. Xanthogensaures Kali wird durch Auflösen von Kali in 90—93 proc. Alkohol und Vermischen dieser Lösung mit der nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff hergestellt, wobei man unter kräftigem Umrühren abkühlen muss. Die krystallinisch erstarrende Masse wird durch Glaswolle unter Anwendung einer Luftpumpe filtrirt. Für die Darstellung in grösseren Mengen empfiehlt Vf. 1 kg krystallisirtes Kalihydrat, 2 kg Alkohol und 1 kg Schwefelkohlenstoff, wobei sich eine Ausbeute von 2 kg xanthogens. Kali ergeben dürfte. Mischt man das gepulverte und getrocknete Xanthat mit Salpeter, so erhält man beim Entzünden eine lebhaft glänzende Flamme, doch ist die Wirkung eines Schusses damit aus einer Pulverprobirmaschine nur sehr unbedeutend. Diese Wirkung wird aber merkwürdiger Weise sehr energisch, sobald man etwas fein gepulverte Holzkohle hinzusetzt und zwar nur so viel, um die Normalformel des Pulvers zu vervollständigen. Es wurden die folgenden zwei Mischungsverhältnisse benutzt:

1. $C_2H_5OCS_2K + 4KNO_3 + 2C = 4K_2S + K_2CO_3 + 5H_2O + 9CO_2 + 8N$
2. $4C_2H_5OCS_2K + 12KNO_3 + 3C = 8K_2S + 10H_2O + 12N + 15CO_2.$

Diese beiden Zersetzungsformeln will Vf. nur als ein Mittel geben, um sich ein Bild von der Umsetzung zu machen. Das erste Mischungsverhältniss würde 160 Thle. Xanthat, 404 Thle. Nitrat und 24 Thle. Kohle, das zweite 160 Thle. Xanthat, 303 Thle. Nitrat und 9 Thle. Kohle verlangen. Zur Herstellung der Mischung werden die Bestandtheile zunächst in einer Kugeltrommel jeder für sich und dann im Gemische innig zerrieben, schliesslich die Masse mit Alkohol angemacht, zu Kuchen gepresst und gekörnt. Gefahr ist dabei nicht vorhanden, da die Masse durch Schlag nicht explodirt. Die Wirkung in der Probirmaschine ist nach der Körnung etwas verschieden. Feines Korn wirkt wegen der raschen Verbreitung der Verbrennung etwas intensiver. Während 1 g feines Jagdpulver 40—60° schlägt (wie der technische Ausdruck lautet), so treibt 1 g von obiger Mischung Nr. 1: Gröberes Korn bis 36°, mittleres bis 58° und feines bis 72°; von der Mischung Nr. 2: mittleres 40° u. feines 74°. Die Kraftentwickelung ist also bei feinem Korn stärker als bei Jagdpulver. Dagegen ist die Brisanz ebenso gering wie beim Kriegspulver, und daher ist das Xanthatpulver auch zum Schiessen zu verwenden. Ersetzt man den Salpeter durch chlorsaures Kali, so erhält man ein äusserst kräftiges Xanthat, von dem 1 g 100° schlägt u. welches schon durch Schlag explodirt. Ferner wurden sehr energische, aber wahrscheinlich auch sehr brisante Mischungen aus sulphonsauren Salzen und chlors Kali hergestellt. 1 Thl. para- oder metaphenolsulphons. Kali mit 2,75 Thln. chlors. Kali schlugen 96°; ebenso kräftig erwiesen sich Mischungen aus 1 Thl. benzolmonosulphons. Kali und 2,8 Thln. Chlorat, sowie 1 Thl. benzolsulphons. Kali und 2 Thln. Chlorat. Die kräftigste Wirkung erhielt man durch ein Gemenge von 1 Thl. phenolsulphons. Ammon und 3 Thln. Chlorat, welches 160° schlug, d. h. bis an das Ende der Scala des Probirapparates, wobei dann der Apparat sich selbst noch hob, so dass die Wirkung also jedenfalls noch grösser ist. Leider aber ist dieses Gemisch durch Schlag von Eisen auf Eisen leicht entzündlich. (Pol. J. **226**. 512.)

Jos. v. Ehrenwerth, Zur *directen Darstellung von Eisen und Stahl.* Bei dem diesj. Meeting of the Iron and Steel Institute in Newcastle gab W. Siemens „einige weitere Bemerkungen betr. die Erzeugung von Eisen und Stahl durch den directen Process" („Iron" Nr. 247 und 248). Derselbe bespricht in seinem Vortrage nach einigen einleitenden Bemerkungen über die Beschaffenheit des nach der Methode direct erzeugten Eisens, sowie über die sonstigen Vor- und Nachtheile des älteren directen Processes seine Versuche über die directe Eisenerzeugung.

W. Siemens hat bekanntlich, durch die Erzbeschaffung hierzu verleitet, eine Versuchshütte zu Towcester erbaut. Im Herbste 1876 wurde diese Versuchshütte von v. Tunner und Akerman besucht und lauteten deren Urtheile über den Process, hauptsächlich was die Reinheit des Productes betrifft, günstig. „Diese Urtheile", sagt W. Siemens, „bilden in der That einen werthvollen Bericht über die Fortschritte, welche dieser Process bis zu jener Zeit gemacht hat." Durch sie veranlasst, giebt nun W. Siemens seine neueren Erfahrungen bekannt.

Bekanntlich war Siemens bei seiner Erfindung von der Idee geleitet, aus einer Mischung von Erz, Zuschlag und Reductionsmittel ohne Unterbrechung metallisches Eisen u. Schlacke im flüssigen Zustande darzustellen.

Der für diesen Zweck zu Towcester angewandte Ofen war der bekannte Rotator, und bestand eine Charge aus 30 Ctr. Erz und 9 Ctr. Kleinkohle (Reductionskohle). Nachdem chargirt war, liess man den Ofen durch $2^1/_2$ Stdn. langsam rotiren, während welcher Zeit die Reduction des Eisens und die Bildung einer flüssigen Schlacke aus den erdigen Beimengungen, aber auch aus einer beträchtlichen Menge Eisenoxydul bewirkt wurde. Die Schlacke wurde abgestochen, und um die Bildung der Luppen zu bewirken, die Hitze gesteigert u. die Rotation beschleunigt. Die so erhaltenen Luppen enthielten 70 p. c. metallisches Eisen und 30 p. c. Schlacke und Analysen haben ergeben, dass, wenn die Schlacke daraus vollkommen abgeschieden wurde, die Eisenpartikelchen aus reinem Metall bestanden, obgleich die Schlacke an 6 p. c. und mehr Phosphor, sowie 1 bis zu 3 p. c. Schwefel enthielt. Die Luppen wurden in gewöhnlicher Weise gezängt und hierdurch der grösste Theil der Schlacke ausgepresst, während noch immer so viel davon zurückblieb, um dem Eisen ein dunkles Aussehen zu geben und die krystallinische Textur zu benehmen. Durch wiederholte Wiedererhitzung und Bearbeitung konnte man endlich dieses fehlerhafte Aussehen beseitigen und ein Eisen von krystallinischer Textur und grosser Reinheit und Zähigkeit erhalten. Mr. Samuel Lloyd schlug vor, das erste Product im Feinir-Feuer oder einem Kohlenherde einzuschmelzen. Die Ballen, wie sie vom Rotator kamen, wurden gezängt und in flache nicht über 1" dicke Kuchen geschlagen, diese unter Scheeren in Stücke von passender Grösse geschnitten und daraus Blooms von ca. 2 Ctr. gebildet, die unter einem Luppenhammer gedichtet und dann zu Stäben gewalzt wurden. Diese Stäbe wurden in Staffordshire u. Sheffield um einen Preis von 7 bis 9 L. pro Ton, das sind fl. 68,88 bis fl. 88,56 Gold per Tonne verkauft und waren dem schwedischen Eisen, was Zähigkeit und Reinheit betrifft, gleich geachtet.

Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung des aus verschiedenen Erzen producirten Eisens. Es muss jedoch hierzu bemerkt werden, dass diese Proben nicht in der Absicht, gute Resultate aufzuweisen, sondern in der, verschiedene Arbeitsmodificationen zu versuchen, ausgeführt wurden, wodurch der Werth derselben nur erhöht werden kann. Nur ein kleiner Theil dieser Proben wurde dem Feinirprocesse (d. h. dem Umschmelzen im Feinirfeuer) unterworfen und der kleine Phosphorgehalt kann daher nach Siemens als richtiger Anzeiger für das Maass der Entfernung der Schlacke aus dem Metalle angesehen werden.

I. Eisen-Analysen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	98,30	98,73	99,45	98,97	98,909	—	99,907	99,128	98,728
Si	0,745	0,243	0,643	0,565	0,582	—	0,640	0,717	0,932
C	—	—	—	0,235	0,225	0,15	0,100	Sp.	Sp.
P	0,080	0,032	0,030	0,019	0,020	—	0,128	0,125	Sp.
S	0,065	0,071	Sp.	0,085	0,106	0,090	0,035	0,03	Sp.
Mn	0,144	0,101	Sp.	0,126	0,158	—	Sp.	0,228	0,34

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Fe	—	99,711	99,278	99,1988					
Si	—	0,065	0,316	0,400	0,316	0,155	0,230	0,026	0,027
C	—	0,12	0,12	0,150	Sp.	Sp.	Sp.	0,10	0,10
P	0,024 0,172	0,077	0,073	0,0502	0,019	0,046	0,083	0,090	0,093
S	—	0,27	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,060	0,021	
Mn	—	Sp.	0,213	0,201	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	

Die Zahlen an den Köpfen der obigen Rubriken bedeuten:

1. Gehämmertes Eisen von der Charge 60 A. 9. August 1875.
2. Eisen, aus Canada-Erz erzeugt, 18. August 1875.
3. „ „ Towcester-Erz erzeugt, 25. Aug. 1875.
4. „ „ „ zu Darlaston schön ausgewalzt 15. Sept. 1875.
5. „ „ „ „ „ schlecht ausgewalzt, 15. Sept. 1875.
6. „ „ „ Erz schlecht gehämmert, schlackenhaltig.

7. Charge 94 A. Chatterley, 13. October 1875.
8. Towcester-Eisen, gewalzt zu Darlaston. Charge 94 A. bis 102 A. 0,717 Si entspricht 1,54 p. c. Schlacke.
9. Eisen aus indischen Erzen, Charge 132 A. Nov. 1875. 0,932 Si entspricht 2 p. c. Schlacke.
10. Phosphor in Towcester-Eisen.
11. Homogen-Eisen, aus Towcester-Eisen erzeugt zu Darlaston, Juni 1876.
12. Towcester-Eisen, gewalzt zu Darlaston, August 1876.
13. „ „ „ Northampton, August 1876, Charge 95 A und 98 A.
14. Towcester-Eisen-Bloom 26,277, entbaltend 3,17 p. c. Schlacke.
15. Eisen, gebrochener Bloom 25 C. krystallinische Textur. Schlacke 1,58 p. c.
16. Eisen, gebrochener Bloom, 25 C. Textur sehnig und matt. Schlacke 2,61 p. c.
17. und 18. Eisen aus dem Gebläsefeuer (im Herd umgeschmolzen).

(Oesterr. Ztschr. **25**. 508.)

P. Monnet und **Fr. Reverdin**, Ueber die *Darstellung alkoholischer Chloride* u. deren *Anwendung zur Erzeugung von Farbstoffen*. Der im Handel unter dem Namen *Methylanilingrün* bekannte Farbstoff wird bis jetzt durch Einwirkung von Methylnitrat auf eine alkoholische und alkalische Lösung von Methylanilinviolet erzeugt. Die Gefahren, welche die Darstellung und der industrielle Gebrauch des Methylnitrates mit sich führt, haben die Vff. veranlasst, nach einer anderen Fabricationsweise zu suchen. Das Verfahren, bei welchem sie stehen geblieben sind und seit dem März 1874 anwenden, besteht in der Einwirkung von Methylchlorid auf Methylanilinviolet in alkoholischer und alkalischer Lösung. Das Methylchlorid wird durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Chlorwasserstoffsäure (23° B.) auf 100° im Autoclaven dargestellt. Der Druck steigt hierbei auf 30—35 Atmosphären. Das Reactionsproduct, mit einem Alkali destillirt, wird, um die Base des Violets abzuscheiden, filtrirt. Die klare Flüssigkeit enthält die Base des Grüns und wird mit einer Säure und einem Zinksalze behandelt, um das entsprechende Doppelsalz des Grüns und des Zinks zu bilden; darauf wird der Farbstoff durch Kochsalz gefällt. Ersetzt man das Methylanilinviolet durch Rosanilin, so erhält man den unter dem Namen Hofmann'sches Violet bekannten Farbstoff, welchen man bisher durch Einwirkung von Methyljodid auf Rosanilinchlorhydrat erzeugt. Was oben über die Darstellung des Methylchlorides gesagt wurde, gilt für die Darstellung alkoholischer Chloride überhaupt, wobei man nur den Druck und die Temperatur abzuändern hat. Das Aethylchlorid wirkt ebenso wie das Methylchlorid auf Methylanilinviolet und Rosanilinchlorhydrat. — Diese Mittheilung ist am 30. Nov. 1874 versiegelt bei der Pariser Academie niedergelegt und am 17. Dec. 1877 eröffnet worden. (C. r. **85**. 1181.)

Kleine Mittheilungen.

Atropin und Daturin, von A. Poehl. Von den in der praktischen Medicin gebräuchlichen Arzneimitteln treten wohl schwerlich unter ein und demselben Namen so verschiedene Präparate im Handel auf, als es mit den Atropinpräparaten im Allgemeinen und mit Atropinum sulfuricum im Speciellen der Fall ist. Dieser Umstand hat es so weit gebracht, dass in letzter Zeit die Atropinpräparate meist mit Angabe der Firma einer gewünschten Fabrik bei ärztlichen Verordnungen verschrieben werden, wie z. B. Atropin sulfuricum anglicanum, Trommsdorff, Merck, Simon etc. Da die Ursache zu dieser seltsamen Erscheinung bis jetzt nicht gefunden war und eine entsprechende Erklärung, resp. Aufhebung dieses Missstandes sowohl der praktischen Medicin wie der Pharmacie von Nutzen sein könnte, stellte Vf. nachstehende Untersuchungen an.

Das Atropin wurde im J. 1831 von Mein und unabhängig von ihm 1833 auch von Geiger und Hesse in der Tollkirsche, Atropa Belladonna L., entdeckt. Die von Letzterem im gleichen Jahre in den Samen des Stechapfels, Datura Stramonium L., aufgefundene und als Daturin bezeichnete Base wurde von Planta als chemisch identisch mit Atropin erkannt. Planta kam zur Ueberzeugung der Identität beider Alkaloide durch Uebereinstimmung der Zusammensetzung, der angestellten chemischen Reactionen und des allgemeinen Charakters der physiologischen Wirkung; schliesslich trug auch der Umstand dazu bei, dass Atropa Belladonna, wie auch Datura Stramonium in ein und dieselbe natürliche Pflanzenfamilie der Solaneen gehören. Einem allzugrossen Autoritätenglauben Planta gegenüber hat man die als begründet angenommene und bis jetzt beibehaltene Ansicht der Identität von Atropin und Daturin zu verdanken, welcher Umstand auch durch die neuesten und besten Handbücher für Pharmacie und gerichtliche Chemie bestätigt wird und gleichzeitig das wesentliche Factum bedingt, dass zur Darstellung von Atropinpräparaten ebensowohl die Wurzeln u. Blätter von Atropa Belladonna verwandt werden, wie auch die Samen und Blätter von Datura Stramonium. Wenn man den Umstand in Betracht zieht, dass die bedeutenden Unterschiede der physiologischen Wirkung der verschiedenen Atropinpräparate nicht nur in der Literatur öfters be-

sprochen sind von SCHROFF, LEMAITRE, BOUCHARDAT etc., sondern auch, wie erwähnt, allgemein bekannt sind und zu grossen Missständen in der praktischen Medicin geführt haben, so darf man sich wohl wundern über die Beharrlichkeit u. Consequenz im Glauben an die Identität dieser beiden Alkaloide. Eine Erklärung der Differenz unter den Atropinpräparaten bahnt HAGER (Pharm. C.-H. 1869. 139) an. Die grössere Wirksamkeit, welche Aerzte dem käuflichen englischen Atropin vor dem deutschen zuschreiben, will HAGER darin begründen, dass letzteres weniger rein sei und ein zweites Alkaloid, in welchem er das Belladonnin von HÜBSCHMANN zu erkennen glaubt, beigemengt enthalte. ERHARDT (Neues Jahrb. f. Pharm. 1866. Hft. 6) hat schon 1866 Differenzen in der Krystallform der Salze nachgewiesen. Bei den Arbeiten über Anwendung optischer Hülfsmittel zur gerichtlichen Ermittelung von Pflanzengiften (POEHL, Anwendung optischer Hülfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittelung von Pflanzengiften 1876. 39) fand Verf. bereits einen Unterschied zwischen Atropin und Daturin im optischen Verhalten, welcher Umstand ihn auch schon in der erwähnten Schrift pag. 39 Zweifel gegen die Annahme der Identität beider Alkaloide erheben liess. Unter dem Einflusse der allgemein anerkannten Identität hielt er diese Erscheinung für optische Isomerie. Er stellte sich nach dem von DRAGENDORFF für Atropin, resp. Daturin empfohlenen Wege die Alkaloide — aus Atropa Belladonna das Atropin, aus Datura Stramonium das Daturin — dar und prüfte beide Alkaloide auf das optische Verhalten, wobei sich erwies, dass Daturin die Polarisationsebene nach links dreht und Atropin optisch inactiv ist. Bei Berechnung des specifischen Rotationsvermögens ergab sich das Resultat für Daturin $\varrho = -14{,}12^0$. Dann stellte Vf. mit den beiden Präparaten vergleichende chemische Reactionen an und hierbei kam er schliesslich zum Resultate, dass die Annahme einer Identität der beiden Alkaloide nicht zulässig ist, weil er auch im chemischen Verhalten nachstehenden Reactionen gegenüber Unterschiede gefunden hat. Die Atropinsalze geben mit Platinchlorid einen Niederschlag, während die Daturinsalze von diesem Reagens nicht gefällt werden; Pikrinsäure (Trinitrophenylalkohol) dagegen fällt die Daturinsalze und verhält sich indifferent den Atropinsalzen gegenüber. Folglich unterscheiden sich unsere Atropinpräparate durch einen grösseren oder geringeren Gehalt an Daturin, was wohl auch die Ursache der Verschiedenheit in der physiologischen Wirkung bedingen dürfte. (Petersb. med. Wochenschr. 1877. Nr. 20.)

Schierling im Anis, von A. POEHL. Bei den verschiedenen Untersuchungen von Handelsartikeln, mit denen Vf. sich u. A. befasst, ist ihm eine Probe Anis, Fructus anisi vulgaris (Pimpinella anisum L.), unter die Hände gekommen, in welchem man einen Gehalt an Schierling vermuthete. Dieser Anis, ein russischer Ausfuhrartikel, war von einem der grösseren Handelshäuser nach Hamburg gesandt, wo der Verdacht rege wurde, dass der Anis Schierling enthalte. Anfangs suchte Vf. auf makroskopischem Wege die Schierlingsfrüchte zu entdecken, denn wenn auch die Früchte des Anis (Pimpinella anisum L.) den Früchten des Schierlings (Conium maculatum L.) ähnlich sind, so haben sie dennoch einige mehr oder weniger charakteristischen Unterschiede. Mit der Lupe in der Hand fand er Früchte in der zur Untersuchung bestimmten Probe, die sehr viel Aehnliches mit den Schierlingsfrüchten hatten, dabei aber ebenso gut dem Anis, wie dem Schierling angehören konnten. Selbst die Embryolage im Samen war nicht deutlich ausgeprägt, trotzdem gerade in dieser Hinsicht charakteristische Unterschiede zwischen beiden Samen herrschen, da Pimpinella anisum zu den Orthospermae, den Geradsamigen, gehört, Conium maculatum dagegen zu den Campylospermae, den Krummsamigen, gerechnet wird. Bei den dem Schierling ähnlichen war eine leichte Längsfurche im Eiweiss bei der Berührungsfläche mehr oder weniger angedeutet und somit gerade dieser charakteristische Unterschied unklar geworden; gleichzeitig waren die Rippen wenig erhaben, zeigten aber nicht die wellige Beschaffenheit. Vf. bediente sich daher der Analyse. Da er nur den möglichen Gehalt von Coniin in Betracht nahm und voraussichtlich nicht viel davon anzutreffen erwartete, da die Anzahl der verdächtigen Früchte gering war, so schlug er folgenden Gang der Analyse ein. Die fein zerstossenen Samen unterwarf er einer Digestion mit Wasser, das mit Weinsteinsäure angesäuert war. Die saure wässerige Lösung, die viel Anisöl und Farbstoff enthielt, schüttelte er mehrere Male mit Aether aus, wobei die in demselben löslichen Bestandtheile stets abgeschieden wurden, das Coniin jedoch als saures Salz in der wässerigen Lösung blieb. Das Benzol hat sich zu diesen Ausschüttelungen nicht geeignet, da er beim Nebenversuche nach der Behandlung mit Benzol, das zuletzt gar nichts mehr aufnahm, mit einer darauffolgenden Aetherausschüttelung noch grosse Mengen fetten Oeles und Farbstoff der wässerigen Lösung entziehen konnte. Zuletzt erhielt man eine fast farblose Lösung, die man mit Ammoniak alkalisch machte und mit Aether ausschüttelte; dabei ging das Coniin in die ätherische Lösung über, nachdem alles Anisöl entfernt war. Die erhaltene ätherische Lösung wurde darauf mit Wasser versetzt und angesäuert, die saure wässerige Lösung wiederum alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, bis man zuletzt im vollkommen farblosen Aether das vermuthliche Coniin erhielt. Ein in diesen Aether getauchtes Stück Fliesspapier hinterlässt nach der Verdampfung des Aethers den charakteristischen Geruch von Coniin. Die Reaction mit Jodjodkalium ergab deutlich wahrnehmbaren Niederschlag. Sowohl mit Kaliumwismuthjodid wie auch mit Phosphormolybdänsäure erhielt man nur geringe Trübung wegen zu geringen Quantums. Die mit wenig Chlorwasserstoffsäure versetzte wässerige Lösung auf einem Objectglase verdunstet, ergab Krystalle, die sich im Polarisationsmikroskope durch prachtvolles Farbenspiel als optisch active Körper erwiesen. Vor den Reactionen wurde das optische

Verhalten der Lösung constatirt, wobei die Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts stattfand. Die Gegenwart des Coniins in der untersuchten Anisprobe einerseits, und die Unmöglichkeit, die Früchte von Conium maculatum als solche andererseits nachzuweisen, berechtigt zu folgender Annahme, durch welche die widersprechenden Erscheinungen erklärt werden könnten. Wenn man nämlich in Betracht zieht, dass Conium maculatum und Pimpinella anisum zu einer Familie (den Umbelliferen) gehören, ferner dass dieselben auf gleichem Boden fortkommen können u. zu gleicher Zeit blühen, so ist eine Bastarderzeugung zwischen beiden Pflanzen durchaus nicht unmöglich und zwar eine Bastarderzeugung, die zur Fruchtreife kommen kann, da beide Pflanzen in ihrer Organisation als Mitglieder einer und derselben natürlichen Familie sich nahe stehen. Nach der Descendenztheorie ist die Annahme einer Uebergangsstufe zwischen Pimpinella anisum und Conium maculatum durchaus nicht unberechtigt. Vergegenwärtigt man sich die einzelnen Species der Umbelliferen, indem man gleichzeitig, so weit es eben möglich, auch ihre chemischen Bestandtheile, resp. die toxischen Eigenschaften in Betracht zieht, so findet man Erscheinungen, welche Uebergangsstufen andeuten. Es sind nämlich die Scandicineen, eine Unterordnung der Umbelliferen, zu den Campylospermen gehörend, deren Vertreter mit Conium maculatum so viel Aehnlichkeit haben, dass sie öfters Veranlassung zu Verwechslungen gegeben haben, so z. B. ist Chaerophyllum odoratum, der Aniskerbel, auch Cicutaria odorata benannt, als Repräsentant des Uebergangsstadiums zu betrachten. Die Benennung allein zeigt schon die Stellung, die diese Pflanze zu Anis u. dem Wasserschierling einnimmt. Ferner das Chaerophyllum bulbosum, der Kälberkropf, und zuletzt gar das Chaerophyllum temulum, der berauschende Kälberkropf, der in seiner narkotischen Wirkung dem Conium maculatum nahe steht und öfters mit letzterem verwechselt worden ist. Der spanische Anis hat mit den Schierlingsfrüchten am meisten Aehnlichkeit. Jedenfalls hält Vf. es nicht für überflüssig, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass der käufliche Anis Coniin enthalten kann. Von wesentlicher Bedeutung wird eine jedesmalige Prüfung des Anis vor der Aussaat desselben sein, denn bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel könnte sich der Gehalt an Coniin in der Anisernte allmälig steigern. (Petersb. med. Wochenschr. 1877. Nr. 36.)

Technische Notizen.

Das Chrysoidin, eine antiphotogenische Farbe; von C. Bardy. Das interessante Emulsionsverfahren bedingt, dass während des Arbeitens das Bromsilber absolut vor Lichtwirkung geschützt werde. Leider lassen die gelben Gläser für dies Verfahren viel zu viel actinische Strahlen durch. Von den vielen Stoffen, die Vf. versuchte, besitzt einer insbesondere die Eigenschaft, die actinischen Strahlen abzuhalten, es ist dies das Chrysoidin. Im Spektroskop lässt das Chrysoidin keine Absorptionsbänder erkennen. Eine mit Emulsion überzogene Platte wurde 5 Minuten lang hinter einer mit chrysoidinhaltiger Gelatine überzogenen Glasscheibe dem Lichte ausgesetzt; bei der alkalischen Entwickelung kam keine Spur eines Bildes. Unter gleichen Umständen entstand hinter gelbem Glase in 20 Secunden ein Bild; dies gelbe Glas hatte früher das Fenster des Dunkelzimmers gebildet, worin jahrelang mit nassem Collodion gearbeitet worden. Zur Herstellung eines antiphotogenischen Firnisses löst man $2^1/_2$ g Chrysoidin in 125 g warmen Wassers, und setzt dann noch 20 g Gelatine, 3 g Glycerin und 40 g einer 20 proc. Alaunlösung hinzu (unter stetem Umrühren der warmen Auflösung). Man filtrirt und giesst die Gelatine auf eine Glasplatte. Die Platte kann man mit Talk abreiben, collodioniren, mit einem Rand von Wachs versehen, und die Gelatine in diese Art von Schale hineingiessen, damit man eine recht dicke Schicht erhält; die Platte legt man ganz wagerecht. Nach dem völligen Trocknen giesst man Colodion auf und zieht die rubinfarbige Gelatinefolie vom Glase herunter, die, wenn sie gut bereitet ist, absolut kein actinisches Licht durchlässt. Ein vorzügliches lichtdichtes Papier wird hergestellt, indem man 3 g Chrysoidin in 100 ccm Alkohol und in 50 ccm Wasser auflöst, und nicht zu dünnes Papier damit tränkt. Solches Papier lässt sich zu Laboratoriumfenstern verwenden, auch zum Einhüllen von Emulsion etc. (Phot. Arch. 18. 183.)

Sodafabrication, von W. Weldon. (Engl. Pat.) In 12 verschiedenen Specificationen beschreibt Verf. das Verfahren, Glaubersalz zu Schwefelnatrium zu reduciren und dieses in kohlens. oder phosphorsaures Natron oder Aetznatron zu verwandeln. Folgendes ist der Inhalt der Specificationen.

Die Reduction von Glaubersalz zu Sulphid ist öfters schon versucht worden, doch stets ohne guten Erfolg; die Schuld des Misslingens lag am Mangel eines geeigneten Materiales für das Innere der Reductionsöfen, welches im Stande gewesen wäre, die bei hoher Temperatur so corrodirende Wirkung des Schwefelnatriums ohne Zerstörung auszuhalten. Weldon schlägt vor, das Innere der rotirenden Oefen mit Blöcken von consolidirter Magnesia oder von comprimirtem Coaks- oder Graphitpulver auszulegen. Allem Anscheine nach wird letzterem Materiale der Vorzug gegeben. Das Kohlenpulver wird mit Theer zu einer plastischen Masse angemacht, diese zu Ziegeln geformt, hohem Drucke ausgesetzt und schliesslich gebacken. Das Pressen ist unerlässlich, will man eine

gegen das geschmolzene Sulphid undurchdringbare Oberfläche erhalten. Die Ziegel werden im Innern der Oefen mit einem Cemente aus gleichem Materiale befestigt. Das Erhitzen des Glaubersalzes und der zu seiner Reduction dienenden Kohle wird in zwei Oefen, die im geeigneten Momente mit einander verbunden werden können, vorgenommen. Beide Oefen, oder doch der, in welchem das Glaubersalz erhitzt wird, sind Siemens-Regenerationsöfen. Sobald die Kohle die entsprechende Temperatur erreicht hat, sperrt man den ferneren Zutritt der Brenngase ab und lässt die geschmolzene rothglühende Salzmasse einfliessen. Die Reaction geht nun rasch ohne weiteres äusseres Erhitzen vor sich, es entstehen Schwefelnatrium u. Kohlensäure. Durch das Ausschliessen der Brenngase, sowie auch der atmosphärischen Luft wird die Bildung von Kohlenoxyd nahezu verhindert. Die entbundene Kohlensäure wird in eisernen Gasometern angesammelt. Das erhaltene Product, beinahe ausschliesslich Monosulphid, wird nach Belieben zu Aetznatron, oder zum kohlensauren, phosphorsauren und kieselsauren Salze verarbeitet. Für den ersteren Zweck behandelt man das Sulphid mit überhitztem Wasserdampfe; es entstehen Aetznatron und Schwefelwasserstoffgas. Letzteres wird zu Schwefligsäure verbrannt, oder der Schwefel wird aus dem Gase nach dem unter 2008/1871 (Ber. Chem. Ges. 5. 301) patentirten Verfahren abgeschieden. Um das Silicat oder Phosphat zu erzeugen, wird dem Sulphid Kieselsäure oder Thonerdephosphat zugesetzt und das Gemenge mit überhitztem Wasserdampfe behandelt. Das Carbonat wird durch Calciniren des Dicarbonates gewonnen Letzteres wird durch Einleiten von Kohlensäure (aus dem erwähnten Gasometer) in eine 12 bis 20 p. c. Schwefelnatrium enthaltende kalte Lösung erzeugt. Ungefähr 80 p. c. des Sulphides verwandeln sich in Dicarbonat, das zu Boden fällt; die den Rest von 20 p. c. enthaltende Mutterflüssigkeit wird zum Lösen neuer Mengen Sulphides benutzt. Doch ist es vortheilhafter, mit dem Einleiten der Kohlensäure aufzuhören, ehe das Ganze der gewinnbaren 80 p. c. niedergefallen. Diese Absorption der Kohlensäure wird in hölzernen, innen mit Blei belegten Trögen unter Umrühren mittels mechanischer Agitatoren vor sich gehen gelassen. (Ber. Chem. Ges. 10. 1976.)

Die Bereitung von Schaumwein durch Sättigung mit Kohlensäure, von R. Hennig. Man hat sich oft verleiten lassen, die Grundsätze, die für die Erzeugung des Gährungs-Champagners maassgebend sind, auch auf die Herstellung des künstlich durch Kohlensäureimprägnation bereiteten Schaumweines zu übertragen, allein es ist nichts falscher als dieses. Während es dort sich darum handelt, durch zweckmässige Behandlung und Zusätze einen Rohstoff zu erzielen, der ein bestimmtes fertiges Product durch chemische Umwandlung seiner Bestandtheile zu geben im Stande ist, ist hier die Aufgabe die, ein bis auf den Kohlensäuregehalt jenem Endproducte möglichst ähnliches Gemisch ohne chemische Transactionen durch Mischung der Bestandtheile zu erzeugen und diese Weinmischung mit der nöthigen Kohlensäure unter Druck zu sättigen. Das Vorbild für den zu erzeugenden Schaumwein ist daher in dem fertigen französischen Gährungs-Champagner zu suchen. Dieser enthält in den in Mitteldeutschland bevorzugten Marken im Durchschnitte:

Freie Säure	0,6 p. c.
Alkohol	8,5
Zucker	8,5
Glycerin	0,8—1,0
Extractive Materie, org. Salze etc.	12,5

Als Grundlage sind viele deutsche Weine zur Champagnerbereitung verwendbar; in erster Linie, und ein vorzügliches Product liefernd, die Weine der Rheinpfalz (Oppenheim), Frankens, der Neckargegend und des Rheingaues. Indess ist es vortheilhaft und bequem, sich so wenig als möglich verschiedener Weinsorten zu bedienen und höchstens 2 bis 3 Arten zu verwenden, durch deren gegenseitige Mischung in verschiedenen Verhältnissen man in allen Fällen ausreicht. Der zu verwendende Wein soll keinen hervorstechenden Nebengeschmack haben, durchaus gut vergohren u. frei von Hefetheilen sein, sowie einen Säuregehalt von höchstens 7 pro Mille zeigen. Weine, welche einen bedeutenden Gehalt an Erdsalzen haben, halten Proteïnsubstanzen viel zäher zurück als andere, sie sind deshalb viel leichter dem Trübewerden, besonders nach der Sättigung mit Kohlensäure, ausgesetzt und deshalb zu vermeiden. Hat man einen brauchbaren Wein ausgewählt, so handelt es sich zunächst darum, ihn von den letzten Spuren der Proteïnsubstanzen zu befreien und vollständig zu klären, dann ihm aber durch entsprechende Zusätze an Zucker, Alkohol etc. die noch fehlenden Eigenschaften zu geben, so dass er bis auf die Kohlensäure dem Champagner möglichst ähnlich wird.

Das gewöhnlichste Hinderniss in der Schaumweinbereitung ist das Trübewerden des fertigen Productes. Die Klarheit und Haltbarkeit des fertigen Schaumweines hängt davon ab, dass aus dem Weine und den Zuthaten mit peinlichster Sorgfalt alle Eiweisskörper und pectinösen Substanzen entfernt sind. Zunächst sticht man den Wein in ein um etwas mehr als ein Viertel des Quantums grösseres Fass ab, welches natürlich auf das sorgfältigste gereinigt sein muss und besonders keine Spur von Hefesatz oder Schimmel enthalten darf. Hierauf setzt man dem klar abgezogenen Weine auf je 200 l 15 g gelöste reine Gallusgerbsäure zu, mischt gut durch einander und lässt denselben damit etwa 8 Tage ruhig liegen. Die von gewissenlosen Essenzenfabrikanten angepriesene sogen. „Wein-

gerbsäure", ist meist nur ganz gewöhnliche unreine Galläpfel-Gerbsäure und noch dazu schlechter Qualität.

Man bereitet sich nun eine Gelatineauflösung, indem man auf je 200 l Wein 4 g beste weisse Gelatine in 100 g warmem Weine auflöst. Dann sucht man durch vorheriges Probiren mit einer kleinen Portion Wein zu ermitteln, wie viel von dieser Gelatineauflösung nöthig ist, um alle in dem Weine enthaltene Gerbsäure zu fällen, denn derselbe enthält auch ausser dem hinzugesetzten noch eigenen Gerbstoff. Man setzt dann dem Weine nur so viel Gelatine zu, dass nicht alles Tannin, sondern nur etwa 8 bis 9 Zehntel desselben gefällt werden. Der verbleibende Ueberschuss hat einen mehrfachen Zweck. Einmal erhöht Tannin an und für sich dadurch, dass es die Eiweisskörper fällt, die Haltbarkeit des Weines, dann aber setzt sich der Niederschlag von gerbsaurem Leime in einer gerbsäurehaltigen Flüssigkeit besonders leicht und fester geballt ab, als in neutralen Flüssigkeiten. Ein Ueberschuss von Gelatine ist zu vermeiden. Man fürchte nicht, durch Tannin den Geschmack des Weines zu schädigen; in solchen Gemischen, welche Weinsäure enthalten, wirkt Tannin ganz anders auf die Geschmacksnerven als für sich allein und durchaus nicht unangenehm.

Nach dem Gelatinezusatze und sorgfältiger Mischung lässt man den Wein wieder 8 Tage liegen und filtrirt ihn dann; am geeignetsten sind hierzu die sogen. holländischen Beutelfilter, welche man mit einem Gemische aus 1 Thl. Caolinpulver und 2 Thln. Holzkohlenpulver beschickt, oder auch mit letzterem allein. Jetzt ist der Wein geeignet, mit dem nöthigen Zusatze von Zucker, Weingeist und einem beliebigen Aroma versetzt zu werden. Hierzu dient einmal der sogen. Liqueur u. andererseits eine Lösung von aromatischen Stoffen in Wein. Beide sind gleich wichtig. Der Liqueur ist eine Auflösung von Zucker in Wein und Alkohol. Im Nachstehenden ist die vom Vf. lange Jahre in der Praxis benutzte und als völlig zuverlässig bewährte Zusammenstellung angegeben, durch geringe Abänderung der quantitativen Verhältnisse kann sich daraus Jeder eine seinen speciellen Verhältnissen entsprechende Composition herstellen.

Man löse 12 kg beste indische Raffinade bei gelinder Wärme in 12 l des zur Verwendung bestimmten filtrirten Weines auf, setze hierzu 12 g aufgelöster Weinsäure und erhalte nun das Gemisch während einer Stunde auf einer dem Siedepunkte nahen Temperatur. Dann schüttet man die siedend heisse Mischung in ein Fässchen, welches enthält: 4 kg chemisch reines Glycerin, 8 l Wein und 10 bis 12 l besten französischen Cognac (Cognac fine Champagne, Esprit de Cognac) nebst einigen Grammen Gerbsäure in Cognac gelöst. Die Mischung wird tüchtig durcheinander geschüttelt, das Fass fest verspundet und dann längere Zeit der Ruhe überlassen. Je länger der Liqueur lagert, desto besser, einige Wochen Lagerzeit aber sind unbedingt erforderlich. Es hat der Weinsäurezusatz bei dem Liqueur den Zweck, die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker einzuleiten, und diese wird erst durch langes Lagern in Berührung mit Wein vollständig. Da sich hierbei aus den in jedem Zucker enthaltenen, wenn auch geringen Verunreinigungen trübende Stoffe bilden, so dient der Gerbsäurezusatz zur Fällung derselben und die Menge desselben muss daher der Qualität des Zuckers angemessen sein. Es ist entschieden am besten, nur indische Raffinade anzuwenden, da Rübenzucker sich hierfür nicht gut eignet, weil in ihm immer Bestandtheile enthalten sind, die seinen Geschmack beeinträchtigen. Der Cognaczusatz wird je nach der Stärke des verwendeten Cognacs verschieden sein müssen, man rechnet je 9 bis 10 p. c. Tr. an Alkohol als genügenden Zusatz. Am besten dürfte die Verwendung des sogenannten Esprit de Cognac von 70 bis 80 p. c. Stärke sein, wenn dieser zu haben ist. Man kann auch einen Theil des Cognac durch reinen Weingeist ersetzen, je nach der Qualität, nur muss man alsdann den hierfür bestimmten möglichst reinen rectificirten Spiritus 1—2 Tage unter öfterem Umschütteln über etwas frisch geglühter Holzkohle stehen lassen, um die letzten Reste des Fuselöles zu entfernen. Obige Portion Liqueur genügt auf 120 l Wein. Vor der Anwendung wird der Liqueur durch Papier filtrirt.

Die Herstellung der aromatischen Zusätze erfordert einen feinen und geübten Geschmack. Das Aroma richtet sich nach der örtlichen Gewohnheit und Beliebtheit, und für den Anfang wird man wohl am besten thun, wenn man irgend eine frequente Champagnermarke nachzubilden sucht. Nun vermeide man auf das sorgfältigste jedes Zuviel und benutze nur reine natürliche Pflanzenaromata. Nicht genug kann vor Anwendung der vielempfohlenen Fruchtäther gewarnt werden. Am besten eignen sich zur Aromatisirung die sogenannten französischen Extraits triples, welche man im Verhältniss von 1 : 20 mit Wein mischt und nach längerem Stehen filtrirt. Besonders angenehm sind: Violette, Héliotrope, Jasmin, Jonquilles und ähnliche. Ferner benutzte man Bittermandelöl, Himbeerspiritus, Orangenblüthenwasser, Cumarin und Vanillin. Mit Hülfe dieser Substanzen u. allenfalls eines Auszuges von Sellerieknollen in Wein und Cognac wird es stets gelingen, ein entsprechendes angenehmes Bouquet herzustellen. Hierin liegt eigentlich auch ein Hauptgeheimniss der Champagnerfabrication, und es muss Sache des persönlichen Geschmackes und der geschickten Composition sein, für das betreffende Publikum gerade das Richtige zu treffen, nur beachte man streng die goldene Regel nicht zu viel!

Ist der bestimmte Wein mit dem Liqueur und Aroma gemischt, so lässt man ihn noch einige Zeit liegen und filtrirt, wenn nöthig, nochmals. Alsdann füllt man ihn in das Mischungsgefäss eines Mineralwasserapparates und imprägnirt ihn bei 5 Atmosphären mit Kohlensäure in gewöhnlicher Weise. Der so erzeugte Schaumwein wird sich durch guten Geschmack und klare Haltbarkeit auszeichnen. Soll derselbe roth gefärbt werden, so geschieht dies mit einem Auszuge von Heidelbeeren. Man digerirt 4 Thle. zerquetschte und getrocknete Heidelbeeren mit 1/4 Thl. Weinsäure, 4 Thln. Al-

kohol und 8 bis 10 Thln. Wein. Die erhaltene Tinctur ist die Farbeflüssigkeit. Oftmals hat man Weine, welche ohne irgend welchen Zusatz schon das beliebte „crêmant" zeigen, jene eigenthümliche Schaumbildung, die besonders der Gegenstand vieler Geheimthuerei ist. Indess giebt es auch Weinsorten, welche durchaus nicht diese Erscheinung aufweisen, und besonders deutsche Weine zeigen sie verhältnissmässig seltener.

In diesem Falle muss man, um dennoch dem Weine die gewünschte Eigenschaft zu geben, demselben entsprechende Zusätze machen. Erstens vermehrt man das Glycerin um eine erheblichere Menge bis auf das Doppelte, und lässt dafür etwas von dem Zucker weg; dann setzt man noch auf jede $^1/_4$ Flasche 50 cm von folgender Flüssigkeit hinzu:

1500 g bestes und völlig weisses arabisches Gummi ohne die geringste Beimengung von Rindenstückchen etc. werden contundirt, so dass es Stückchen von der Grösse einer Erbse bildet, und, mit 4 l des verwendeten Weines übergossen, in einem Glaskolben bei gelinder Wärme aufgelöst. Dann setzt man noch eine Mischung aus 1 l Wein und 1 l Cognac hinzu, schüttelt gut um und lässt etwa 8 Tage lang absetzen und dann durch Papier filtriren. Man muss den Cognac vor dem Hinzusetzen unbedingt mit Wein verdünnen, weil sonst die Gummilösung gerinnen würde.

Hat man jüngere Weine zu verarbeiten und mit denselben einen Champagner von geringem Alkoholgehalte herzustellen, so sichert man sich gegen jede nachträgliche Trübung und Zersetzung am besten durch einen Zusatz von Salicylsäure, etwa 0,25 g pro Liter. Weine, die mit Salicylsäure versetzt waren, hat Vf. während des ganzen Sommers in nur halb gefüllten Flaschen in der Sonne stehen gehabt, ohne dass eine erhebliche Veränderung eingetreten wäre, geschweige denn eine Gährung. Bei der Imprägnation mit Kohlensäure achte man besonders sorgfältig auf die Entfernung der atmosphärischen Luft und fülle die Flaschen aus demselben Grunde vorher in pneumatischen Wannen mit Kohlensäure. (Pharm. Centralh. **19**. 1.)

Ueberziehen von Eisen mit Platin, von J. H. Johnson. (Engl. Pat.) Erst wird ein aus Blei und Kupfer bestehender Ueberzug gegeben und auf diesen bringt man dann das Platin. Für den ersten Ueberzug nimmt man ein aus 22 Pfd. borsaurem Blei und $4^1/_2$ Pfd. Kupferoxyd zusammengesetztes Gemenge, rührt es mit Terpentinöl zu einem Breie an, trägt mit feiner Bürste auf und erhitzt den so bedeckten Gegenstand. Die Platinircomposition wird folgenderweise bereitet: 10 Pfd. Platin werden in Chlorid verwandelt, dieses mit 5 Pfd. Aether angerührt und an der Luft stehen gelassen, bis der Aether verdampft ist. Der Rückstand wird mit einem aus 20 Pfd. Bleiborat, 11 Pfd. Mennig und etwas Lavendelöl bestehendem Breie vermengt und dem Gemenge setzt man 50 Pfund Amylalkohol zu. In diese Composition taucht man nun die zu platinirenden Artikel, lässt an der Luft trocknen und bäckt bei mässiger Temperatur. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1974.)

Carboazotin, ein neues Sprengmittel. Der Firma Cahuc & de Soulages in Toulouse wurde für deren Sprengmittel Carboazotin die Bewilligung zur Erzeugung und zum allgemeinen Verkehre einschliesslich des Eisenbahntransportes innerhalb der im Reichsrathe vertretenen Königreiche und Länder ertheilt. Das Carboazotin besteht aus Salpeter, Eisensulphat, Russ und Gerberlohe, sowie Schwefel, gehört also seiner Zusammensetzung nach zu den schwarzpulverartigen Gemengen. Dasselbe ist an trockener Luft ziemlich beständig, in feuchtkalter Luft verliert es jedoch seine Explosionsfähigkeit, muss daher beim Gebrauche in feuchtem Medium in wasserdichter Hülle verwahrt werden. Mit dem gewöhnlichen Schwarzpulver hat es die gleiche Entzündungstemperatur, ist aber gegen Stoss und Reibung unempfindlicher als dieses, brennt auch träger ab als das normale Schwarzpulver, so dass es auch im Falle einer Entzündung ungefährlicher als dieses erscheint. In Bezug auf den Effect ist das Carboazotin zu den successive wirkenden, mehr schiebenden als brechenden Sprengpulvern zu zählen, und kann daher in gewissen Medien, namentlich in Kohlenlagern, Schieferbrüchen u. dgl. unter Umständen mit Vortheil verwendet werden. Der Preis dieses neuen Sprengmittels dürfte der verhältnissmässig einfachen und billigen Erzeugung zu Folge ein geringer sein. (Oest. Ztschr. **25**. 491.)

Gewinnung von Barytsalzen; von Wallace und Claus. (Engl. Pat.) Schwerspath wird durch Erhitzen mit Kohle zu Schwefelbarium reducirt und dieses in wässeriger Lösung mit Schwefligsäuregas behandelt. Der als weisses krystallinisches Pulver niederfallende unterschwefligsaure Baryt wird gewaschen und getrocknet, oder aber mit der beim Auslaugen von silberhaltigen Pyriten sich ergebenden, Glaubersalz enthaltenden Mutterflüssigkeit vermengt, wobei unterschwefligsaures Natron und schwefelsaurer Baryt entstehen. Durch Vermischen von Gaswässern mit der Schwefelbariumlösung kann kohlensaurer Baryt gewonnen werden. Das gleichzeitig sich bildende Schwefelammonium wird in einer Säure gelöst und der entweichende Schwefelwasserstoff wird behufs Schwefligsäurebereitung verbrannt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1973.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 8. **Chemisches** 20. Februar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber eine neue Reaction des Chlorophylls, von Rob. Sachsse. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Berthelot, Ueber das *Rotationsvermögen des Metastyrols.* Das Styrol, $C_{16}H_8$, ist ein dem Acetylen polymerer Kohlenwasserstoff, welcher durch directe Synthese erzeugt werden kann, sei es durch Condensation des Acetylens durch Wärme, sei es durch directe Verbindung des Benzols, welches ebenfalls mit dem Acetylen polymer ist. Das Styrol ist ferner ein Product des Vegetationsprocesses. Aber der natürliche Kohlenwasserstoff zeichnet sich, wie dies häufig geschieht, durch das Vorhandensein eines Rotationsvermögens aus. Vf. hat in der That gefunden, dass er die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt ($\alpha_D = -3{,}4^o$). Auch wurde durch genaue Analysen bestimmt festgestellt, dass das Drehungsvermögen dem absolut reinen Kohlenwasserstoffe, welcher frei von jedem oxydirten Producte und jeder fremden Substanz ist, zukommt. Da das Vorhandensein eines Rotationsvermögens in einem so einfachen Körper nicht ohne Interesse ist, so erscheint es dem Vf. nicht unnütz, neue Beweise zu liefern, welche er beim Studium des Metastyrols auffand. Das Styrol verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, unter Anwendung von Wärme rasch freiwillig in eine amorphe polymere Verbindung, welche schon von Glénard und Boudault beobachtet worden ist. Diese entsteht allmälig; die ersten Antheile bleiben im Styrol gelöst, welches dadurch allmälig dicker wird. Schliesslich erstarrt die ganze Masse zu einer hornartigen amorphen Substanz. Die chemische Zusammensetzung bleibt dabei ungeändert; dies wurde auch dadurch verificirt, dass man diesen freiwilligen Umwandlungsprocess in fest verschlossenen Flaschen oder in zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen liess. Im Allgemeinen ist das Condensationsproduct opak, so dass eine optische Prüfung damit nicht auszuführen ist. Nur ein einziges Mal wurde ein festes, durchsichtiges, glasartiges Metastyrol erhalten, und zwar in einer Flasche, welche von der Substanz fast ganz erfüllt war. Dies ist diejenige Probe des reinen Kohlenwasserstoffes, über welche Vf. schon vor 12 Jahren (Ann. Chim. Phys. [4] **12**. 159 u. [5] **9**. 53) seine ersten Untersuchungen angestellt hat. Dieses harte hornartige Metastyrol konnte nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden. Auch liess es sich nicht zerschneiden, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Die optische Probe musste daher in der Flasche selbst vorgenommen werden und dies geschah, indem man auf die entgegengesetzten Wände derselben zwei parallele Glasplatten aufkittete*, durch welche dann senkrecht das polarisirte Strahlenbündel hindurchging. Die Dicke der von dem polarisirten Lichte durchstrahlten Schicht betrug 23 mm; die Beobachtung wurde mit gelbem Natriumlichte angestellt und dabei eine sehr deutliche Drehung nach links festgestellt. Der numerische Werth derselben ergab sich bei zwei Versuchen gleich 0,50° und 0,35°, also im Mittel gleich 0,42°. Auf des Vf's. Wunsch wiederholte Mascart die Beobachtung und fand —0,50 und —0,32°, im Mittel —0,41°. Hieraus ergiebt sich das Rotationsvermögen des Metastyrols $\alpha_D = -2{,}2^o$. — Es wurde noch eine

*In einem Falle wurde dies durch Canadabalsam, im anderen durch weiches Metastyrol bewirkt.

andere Probe, welche sich in einem mittleren Zustande der polymeren Umwandlung befand, untersucht. Zu derselben hatte ein rectificirtes Styrol gedient, welches Vf. vor zwei Jahren zu anderen damals publicirten Versuchen benutzte. Dasselbe ist gegenwärtig fast ganz in Metastyrol umgewandelt und hat eine teigförmige Consistenz wegen des Vorhandenseins einer geringen noch nicht modificirten Menge. Sein Zustand ist der, dass es ungefähr eine Stunde dauert, bis aus der Oeffnung des umgekehrten Ballons 5 g Substanz ausfliessen. Das Rotationsvermögen wurde an einer Schicht von 42 mm Dicke bestimmt und dabei eine Ablenkung von $-1{,}03^{\circ}$ beobachtet, woraus sich ergiebt $\alpha_D = -2{,}5^{\circ}$. Hieraus ergiebt sich, dass das ursprüngliche Rotationsvermögen des Styrols bei der polymeren Umwandlung des Kohlenwasserstoffes bei gewöhnlicher Temperatur erhalten bleibt und auch sein Zeichen bewahrt. Doch scheint es sich ungefähr um $^1/_2$ zu reduciren, wenn die Umwandlung vollständig ist. Die Bewahrung dieser Eigenschaft in dem unter so einfachen Bedingungen entstandenen Derivate würde ein ausreichender Beweis für die Existenz des Rotationsvermögens in dem primitiven Kohlenwasserstoffe sein, wenn dasselbe nicht bereits direct bewiesen wäre. Dagegen giebt das inactive durch pyrogene Reaction entstandene Styrol ein Metastyrol, welches gleichfalls inactiv sein muss. Vf. ist besonders deshalb auf die Rotationsfähigkeit des Styrols nochmals eingegangen, weil nach einer neuerlich aufgestellten Theorie zur Erklärung des Rotationsvermögens organischer Verbindungen des sog. asymmetrischen Kohlenstoffes die Existenz dieser Eigenschaft in einem so einfachen Kohlenwasserstoffe, wie der Styrol ist, unmöglich erscheint. Es geht aus den Beobachtungen hervor, dass diese Theorie mit den Versuchsresultaten nicht übereinstimmt. A priori lassen sich die Atome der meisten einigermaassen zusammengesetzten organischen Körper im Raume so gruppiren, dass daraus zwei symmetrische und nicht zur Deckung zu bringende Figuren entstehen, wie bei einem linksdrehenden Körper und seinem isomeren rechtsdrehenden. Lebel und van't Hoff haben dies auf eine sehr geistreiche Weise gethan und es lassen sich noch andere Constructionen erdenken, welche von den übrigen verschieden, aber damit gleichwerthig sind; dies ist ein einfaches geometrisches Problem. Hierbei muss aber auf einen isomeren inactiven, nicht spaltbaren, d. h. dem gewöhnlichen u. normalen Typus angehörenden Körper hingewiesen werden, nämlich auf die inactive Aepfelsäure, welche meist bei dieser Art von Betrachtungen ausser Acht bleibt; weit entfernt, leichter construirbar zu sein, würde dieser Typus exceptionell erscheinen, weil er die gleichzeitige Existenz einer umgekehrten Symmetrie in dem Atomgebäude verlangt. Man sieht hieraus, dass die Annahme eines asymmetrischen Kohlenstoffes so zu sagen mit der Beobachtung nicht adäquat ist, welche nach den Untersuchungen von Pasteur die Existenz von 4 isomeren charakteristischen Typen der mit Rotationsvermögen begabten Verbindungen feststellt. Theorien dieser Art sind so vage und passen auf so viel Körper, dass es schwer ist, sie durch den Versuch zu controliren, wenn dies nicht innerhalb der Grenzen und der Negationen, welche sie selbst feststellen, geschehen kann. Hierin besteht das Interesse, welches sich an das Rotationsvermögen des Styrols knüpft. (C. r. **85**. 1191.)

Em. Bertrand, Apparat zur *Messung der Flächenwinkel mikroskopischer Krystalle.* Das Goniometer von Wollaston ist bis jetzt der einzige Apparat, welcher eine genaue Messung der Flächenwinkel an Krystallen gestattet; es ist indess für sehr kleine Krystalle nicht mehr anwendbar. Eine Methode, durch welche man solche Winkel auch an mikroskopischen Krystallen messen kann, würde von besonderem Werthe sein, da die Krystalle im Allgemeinen um so regelmässiger ausgebildet erscheinen, je kleiner sie sind. Um dies zu erreichen, suchte sich Vf. des Mikroskopes zu bedienen, aber die Schwierigkeit, die sich hier unmittelbar darbietet, besteht in der Orientirung des Krystalles vor seiner Messung. Nach dem Verfahren, welches Vf. vorschlägt, wird diese Orientirung überflüssig. Man denke sich einen Würfel und auf der einen Fläche desselben einen Krystall liegend; man verlängere eine Fläche dieses Krystalles, bis sie die Würfelfläche, auf der er liegt, schneidet, so wird die Durchschnittslinie beider Flächen mit zwei Kanten des Würfels zwei ebene Winkel bilden, von denen der eine das Complement des anderen ist. Denkt man sich jene Fläche des Krystalles noch über die Durchschnittsfläche hinaus verlängert, so wird man noch mit zwei anderen Würfelflächen zwei Durchschnittslinien erhalten, welche mit den entsprechenden Würfelkanten je 2 ebene complementäre Winkel bilden, und die Lage der Krystallfläche wird in Bezug auf die Kanten des Würfels bestimmt sein, wenn man die drei ebenen Winkel kennt, welche die drei Durchschnittslinien der Ebene mit drei Würfelkanten bilden. Es sind übrigens schon zwei solche Winkel ausreichend, denn der dritte lässt sich als eine Function der beiden ersteren durch die Formel

$$\operatorname{tang} a = \cot b \cot c$$

berechnen, wo a, b und c die ebenen Winkel sind, welche die drei Durchschnittslinien der Krystallfläche mit drei Würfelkanten, die in derselben Ecke zusammenlaufen, bilden. Eine zweite Fläche des Krystalles wird in Bezug auf ihre Lage in gleicher Weise durch die drei Winkel α, β, γ bestimmt, die den Winkeln a, b, c der ersten Krystallfläche entsprechen. Hieraus folgt, dass, wenn man die Winkel a, b, c oder zwei derselben und die Winkel α, β, γ

oder ebenfalls zwei derselben kennt, sich der Flächenwinkel der beiden Krystallflächen durch die Formeln

$$\cos x = \frac{\cos y \sin (z-\varphi)}{\sin \varphi}, \quad \cot \varphi = \operatorname{tang} y \cos (b + \beta),$$

$$\operatorname{tang} y = \frac{\operatorname{tang} a}{\cos b}, \quad \operatorname{tang} z = \frac{\operatorname{tang} \alpha}{\cos \beta}$$

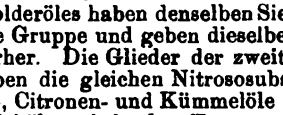
berechnen lässt. Wenn x durch seinen Cosinus schlecht bestimmt ist, so lässt er sich auch durch die Formeln

$$\sin {}^1/_2 x = \frac{\cos {}^1/_2 (y + z)}{\cos \omega}, \quad \operatorname{tang} \omega \frac{\sin {}^1/_2 (b + \beta)}{\cos {}^1/_2 (y + z)} \sqrt{\sin y \sin z}$$

finden. Es bleibt nur noch übrig zu zeigen, wie man auf einfache Weise die Winkel a, b, c, α, β, γ messen kann. Das Verfahren, welches Vf. hierzu vorschlägt, ist folgendes. Man setzt in das Ocular des Mikroskopes einen Cylinder von Flintglas, dessen Brechungsindex grösser als der des Canadabalsams ist. Dieser Cylinder, dessen Grundflächen genau parallel sind, ist durch eine zu den Grundflächen senkrechte Ebene in zwei Hälften gespalten, die beiden rechteckigen Schnittflächen sind fein polirt und durch Canadabalsam zusammen geklebt. Dieser Cylinder ist im Ocular so angebracht, dass seine obere Grundfläche mit dem Brennpunkte der oberen Linse des Oculars zusammenfällt; die beiden Grundflächen stehen senkrecht zur optischen Axe des Mikroskopes und die Meridianebene des Cylinders geht durch die optische Axe und den Nullpunkt der Theilung des drehbaren Tischchens. Unter diesen Bedingungen erscheint, wenn das Licht parallel zur Meridianebene des Cylinders einfällt, das Gesichtsfeld gleichmässig erhellt und von einer feinen Linie wie von einem Faden durchzogen. Aber wenn das Licht schief zur Meridianebene des Cylinders eintritt, so erscheint der Faden verdoppelt und beim Bewegen des Auges nach rechts und links erblickt man ihn von der einen Seite durch eine mehr oder weniger breite schwarze und von der anderen Seite durch eine hell erleuchtete Linie begrenzt. Diese Erscheinung ist die Folge der totalen Reflexion, welche die Lichtstrahlen erleiden, indem sie schief in den Cylinder eintreten und an der Spaltungsfläche dem Canadabalsam begegnen, dessen Brechungsindex kleiner als der des Glases ist. Wenn hiernach die Durchschnittslinie der reflectirenden Fläche des Krystalles senkrecht zur Nulllinie des Mikroskopes steht, so erscheint der Faden von rechts und links gleich hell erleuchtet; giebt man aber dem Krystalle durch das Tischchen des Mikroskopes eine Drehung, so wird der Faden sofort auf der einen Seite schwarz, auf der anderen Seite hell. Wenn man nun den Würfel auf dem Tischchen des Mikroskopes successive auf seine verschiedenen Flächen legt, so kann man leicht die Winkel messen, welche die Durchschnittslinien der Krystallflächen mit den Kanten des Winkels bilden und man erkennt, dass, so klein auch der Krystall sein mag, die oben beschriebene Erscheinung eintritt, vorausgesetzt, dass die Krystallfläche das Licht in einer genügenden Ausdehnung reflectirt, um das Centrum des Fadens zu erleuchten. Hierzu ist es ausreichend, dass die Fläche des Krystalles unter dem Mikroskope in einer Ausdehnung von etwa 2 mm erscheint. Deshalb lässt sich ein Krystall von ${}^1/_{30}$ mm noch mit einem 60fach vergrössernden Mikroskope messen; ein solcher von ${}^1/_{100}$ mm würde eine 200malige Vergrösserung verlangen. Um jede Fläche des Krystalles successive in die Axe des Mikroskopes zu bringen, ohne die relativen Lagen der Krystallflächen, der Würfelkanten und der Eintheilung des Tischchens zu ändern, ist es nöthig, über letzterem noch eine Drehungsvorrichtung anzubringen, welche aus zwei zu einander senkrechten Mikrometerschrauben besteht; es ist ferner gut, auch für die Rotationsbewegung eine Mikrometerschraube zu haben. Um den Grad der Genauigkeit zu bestimmen, welchen diese Methode gestattet, hat Vf. Krystalle von weniger als ${}^1/_{30}$ mm gemessen und der Fehler überstieg nie mehr als 1°. Dieser Fehler ist zwar gross, doch sind die Versuche mit einem noch nicht in höchster Vollendung ausgeführten Ocular angestellt worden. Auch waren die Beleuchtungsverhältnisse noch nicht so, wie sie erforderlich sind, um den höchsten Grad von Genauigkeit zu erlangen; deshalb ist Vf. überzeugt, dass er durch kleine unschwer anzubringende Abänderungen die Schärfe dieser Methode noch viel weiter treiben kann. — Vf. erwähnt schliesslich, dass er noch ein anderes Ocularsystem, welches ebenfalls auf der totalen Reflexion beruht und welches noch empfindlicher als das hier beschriebene sein muss, erdacht hat. Allein da er mit diesem Systeme noch keine Versuche ausgeführt hat, so sieht er von dessen Beschreibung vor der Hand ab und wird, so bald er im Besitze experimenteller Resultate ist, darüber Mittheilung machen. (C. r. 85. 1175.)

in isomere Verbindungen übergehen und sich polymerisiren, steht ebenfalls nicht in Einklang mit der gedachten Ansicht. Ueber die wahre Constitution der Terpene ist zur Zeit noch sehr wenig bekannt; ihre Umwandlung in Cymol und ihr Verhalten bei der Oxydation, welches die beiden hauptsächlich in Betracht kommenden Reactionen sind, involviren einen anscheinenden Widerspruch. Die Leichtigkeit, mit welcher sie ferner Additionsproducte bilden, scheint die Schlüsse, welche man aus ihrem Verhalten bei der Oxydation herleitet, zu unterstützen, nämlich dass sie nicht eine geschlossene Kette von 6 Kohlenstoffatomen enthalten, und wenn dies der Fall ist, so ist Cymol unzweifelhaft das Endproduct einer Reihe von Umwandlungen; ob die Kohlenstoffatome entweder alle zu einer offenen oder theilweise zu einer geschlossenen Kette mit weniger als 6 Gliedern vereinigt sind, darüber ist schwer zu entscheiden; ebensowenig ist über die Constitution des Camphers etwas Gewisses zu sagen; es ist durchaus nicht festgestellt, dass der Campher und die Terpene in so nahen Beziehungen stehen, als man annimmt. Es ist wenig zweifelhaft, dass sie nicht zu den Alkoholen oder Aldehyden gehören. Der Sauerstoff scheint in ihnen in der Form vorhanden zu sein, wie im Aethylenoxyd oder in den Ketonen. Aus der Thatsache, dass homologe Kohlenwasserstoffe durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Cymol entstehen, sowie auf Grund anderer Betrachtungen, kommt Vf. zu dem Schlusse, dass der Campher nicht einen Cymolkern enthält, in welchem die Propyl- und Methylgruppe zu einander in der Parastellung stehen. (Chem. N. **37**. 4.)

A. Tilden, Ueber *Kohlenwasserstoffe von Pinus sylvestris* und Bemerkungen über die *Constitution der Terpene*. 1. *Russisches Terpentinöl*, erhalten als Nebenproduct bei der Destillation von Holz, besonders P. sylvestris und P. Ledebourii zur Darstellung von Holztheer; spec. Gew. 0,8682; 100 mm. drehen 17° nach rechts. Das Oel ist gelblich gefärbt, von angenehmem Geruche. Nach Entfernung geringer Mengen von Essigsäure und Kreosot wurde es destillirt, wobei vier Hauptfractionen gesammelt wurden: 10—15 p. c. eines Terpens siedend bei derselben Temperatur wie das Australen (156°) und identisch mit diesem, 100 mm drehen + 23,3°; ungefähr 66 p. c. eines Terpens, welches bei 171° siedet, einen charakteristischen Geruch besitzt, + 17° dreht und das spec. Gew. 0,86529 bei 15° hat. Die zurückbleibende Menge bestand aus etwa 7,5 p. c. Cymol und einem bei 173—175° siedenden Terpene. Eine feste Chlorwasserstoffverbindung konnte aus diesem Terpene nicht erhalten werden, ebensowenig ein krystallinisches Nitrochlorid. — 2. *Oleum foliorum pini sylvestris*: Spec. Gew. 0,8756, Rotationsvermögen + 5°30′. Durch sorgfältige Fractionirung wurden zwei Terpene erhalten: Das eine, bei 156—159° siedend, dreht + 18° 48′, ähnelt im Geruche dem gemeinen Terpentin; das zweite siedet bei 171°, dreht —4°, hat das spec. Gew. 0,86529 und giebt kein festes Chlorhydrat. Ausserdem wurde noch etwas Cymol und ein angenehm riechendes Oel mit höherem Siedepunkte erhalten. Vf. bespricht sodann die Constitution der Terpene und führt aus, dass unter den natürlichen Terpenen wahrscheinlich nur drei Isomere sich finden, welche in Geruch, Einwirkung auf das polarisirte Licht etc. verschieden sind, Differenzen, welche man nicht durch die Annahme blos mechanischer Constitutionsunterschiede erklären kann. Die Terpene des amerikanischen und russischen Terpentins sowie das aus dem Oele von P. sylvestris sieden bei 156—159°, haben das spec. Gew. 0,860 und sind rechtsdrehend. Die Terpene des französischen Terpentins, des Salbei- und Wachholderöles haben denselben Siedepunkt, sind aber linksdrehend. Diese Terpene bilden die erste Gruppe und geben dieselben Nitrosoderivate; das Tereben gehört wahrscheinlich mit hierher. Die Glieder der zweiten Gruppe sieden bei 174°, haben das spec. Gew. 0,85 und geben die gleichen Nitrososubstitutionsproducte; sie stammen von dem Bergamott-, Orange-, Citronen- und Kümmelöle und sind alle rechtsdrehend. Die dritte Classe umfasst die zwei höher siedenden Terpene (171—173°), welche oben beschrieben sind und aus dem russischen Terpentin sowie dem Oele von P. sylvestris erhalten werden. Ihr spec. Gewicht ist 0,865. Sie liefern weder ein krystallisirtes Chlorhydrat noch ein Nitrosochlorid. Alle Terpene geben durch die Einwirkung von Brom α-Cymol, d. i. Methylpropylbenzol. Durch Oxydation gehen sie in Kohlensäure und Essigsäure über; Cymol verbindet sich nicht mit Wasserstoff zu Terpenen; Tereben kann aus Diamylen durch Entziehung von 4 Atomen H erhalten werden. Aus diesen Erwägungen leitet Vf. die Formel



für das α-Terpen her. Durch Wendung der Gruppen C_3H_7 u. CH_3 nach dem nächsten Kohlenstoffatom zur Rechten wird die Formel des β-Terpens erhalten und durch Verschiebung dieser Gruppen auf die zweitnächsten Kohlenstoffatome das γ-Terpen. Diese drei Formeln geben in allen Fällen dasselbe Cymol. Was den Campher betrifft, so ist Vf. geneigt, ihn als ein Benzol- oder Cymolderivat anzusehen, obgleich er die Terpene durch eine offene Kohlenstoffkette darstellt. (Chem. N. **37**. 4.)

Wright macht zu vorstehender Mittheilung die Bemerkung, dass er sich schwer entschliessen könne, nur drei Modificationen der *Terpene* anzunehmen. Nach dieser Classification werden das Orange- und das Citronenöl in eine Gruppe gebracht; das erstere liefert 80—90 p. c. Cymol, das letztere nur 15—20 p. c. Ueberdies weicht ihr Siedepunkt um 2—3°

ab, und wenn man annimmt, dass vier Terpene existiren, so ist schwer einzusehen, wie aus der vorgeschlagenen Formel durch eine einfache Reaction dasselbe Cymol entstehen kann. (Chem. N. 37. 5.)

Kingzett stimmt im Allgemeinen mit Tilden überein und hebt hervor, dass alle Terpene und ebenso auch das Cymol bei der Oxydation Wasserstoffsuperoxyd geben. Er neigt der Annahme zu, dass die *Terpene Dihydride des Cymols* sind. Er hat bei der Oxydation grosser Quantitäten von Terpentinöl gefunden, dass das amerikanische Oel sich schwer oxydirt, das russische dagegen vier Mal leichter und das schwedische noch leichter. Das französische verhält sich hierbei etwa ebenso wie das russische. Je reiner das Oel ist, desto weniger leicht oxydirt es sich. Den Campher betrachtet er bezüglich seiner Constitution den Alkoholen nahesteheud. (Chem. N. 37. 5.)

Tilden bemerkt zu den Einwendungen Wright's, dass die Differenz in der Cymolausbeute aus Citronen- und Orangeöl wohl mehr auf eine mechanische als chemische Differenz in der Constitution zurückzuführen sei. (Chem. N. 37. 6.)

Armstrong macht Einwürfe gegen die Eintheilung der Terpene in drei Classen wegen der Camphene, welche eine vierte Classe constituiren müssen. Die Formel des Diamylens, auf welche Tilden die Formel der Terpene gründet, ist noch in keiner Weise festgestellt. (Chem. N. 37. 6.)

8. Technische Chemie.

E. Reichardt, Mittheilungen zur *Prüfung der Nahrungsmittel: Untersuchung der Biere*, namentlich auf den sauren Zustand. Dass die meisten vom Publikum angegriffenen und verworfenen Biere auf die saure Beschaffenheit zurückzuführen sind, liegt ausser allem Zweifel. Ob aber ein Bier sauer oder verdorben ist, lässt sich in den meisten Fällen schon durch den Geschmack entscheiden. Die Bestimmung der Säure durch Titriren wird dadurch erschwert. dass die Biere schon an und für sich gefärbt sind und die Farbenveränderung eines Indicators bei der Neutralisation demnach schwer erkenntlich ist. Durch Destillation mit starken Säuren die flüchtigen Säuren zu scheiden, ist ebenfalls zu verwerfen, da wir noch gar nichts über die Menge derselben im guten oder verdorbenen Zustande wissen und es sich thatsächlich oft um sehr geringe Mengen handelt. Unbedingt ist das feinste Reagens die Zunge, welche oft die geringsten Umänderungen sofort feststellt, freilich aber nur als persönliches Zeugniss gelten kann. Verf. hat schon vor mehreren Jahren in einer ärztlichen Zeitschrift (Correspondenzblätter des allg. ärztl. V. von Thüringen 1874. 1) auf das Verhalten der Hefe aufmerksam gemacht u. die zahlreichen weiteren Prüfungen haben in dieser Hinsicht gezeigt, dass der Zustand der Hefe sofort die Beschaffenheit des Bieres hinsichtlich des Ueberganges in saure Gährung auf das Genaueste erkennen lässt. Bei Erwägung der Thätigkeit der Hefe ist dies schliesslich auch von vornherein zu erwarten. Mit welcher Sorgfalt jeder Brauer die Hefe als Gährungserreger beobachtet und sie hütet, kann Jeder erfahren, welcher diesen Vorgängen der alkoholischen Gährung genauer nachgeht; der Brauer weiss nur zu gut, dass von der Güte der Hefe die Haltbarkeit der Biere abhängt, da er vom Beginn der alkoholischen Gährung an bis zum Verkaufe immer Wärmegrade behält, welche sowohl die alkoholische wie saure Gährung ermöglichen, und somit liegen diese Vorgänge zu nahe, um nicht stets die grösste Aufmerksamkeit zu beanspruchen. Etwas höhere Wärme in der heissen Jahreszeit erleichtert ebenso den Uebergang in saure Gährung. Die anhaltende Darstellung obergähriger Biere ist jetzt so in den Hintergrund getreten und dafür die Lagerbierbrauerei oder Untergährung eingeführt, dass es dem Vf. gar nicht mehr gelungen, sogen. obergährige Hefe zu erlangen, man verwendet zu dem obergährigen Biere auch Unterhefe und beschleunigt die Gährung selbst nur durch höhere Temperatur.

Die *Unterhefe* zeigt sich bei 3—500 facher Vergrösserung als einzelne runde oder nahezu runde Zellen, oft völlig durchsichtig, oft im Innern mit kleinen Punkten versehen; hier u. da sieht man eine kleine Hefezelle an dem äusseren Rande der grossen (Mutter-) Zelle hängen, sehr bald findet jedoch die Trennung statt und der Grösse nach sind diese einzelnen Hefenzellen sehr verschieden; man sieht sehr kleine, gemengt mit sehr grossen, bei vollendeter Gährung und völlig klarem Lagerbiere muss man wiederholt Proben unter das Mikroskop bringen, bis man einzelne, dann meistens grosse Hefenzellen findet.

Die *Oberhefe* zeigt dagegen die bekannten eiförmigen Gestalten, aneinander gekettet, selten ganz durchsichtig und klar. Lässt man nun eine Probe von bestem Lagerbiere ruhig stehen, so trübt es sich schon binnen 6—24 Stunden, je nach der Wärme, und dann zeigen sich zunächst eine Menge rundlicher Hefenzellen, neu entstanden, wie auch die Oberhefe, d. h. es treten mehr und mehr eiförmige Hefezellen auf oder Formen, welche nicht mehr völlig rund sind. Bleibt das Bier noch länger stehen oder jede noch weiter gährungsfähige, d. h. in Säuerung dann übergehende Flüssigkeit, so treten immer mehr u. mehr gestreckte verlängerte Zellen auf, theils noch rundlich am Ende, theils endlich völlig gerade und zuletzt wie astartig oder den Grasknoten ähnlich vereint. In diesem letzten Stadium ist es bei

massenartiger Entwickelung sehr leicht, durch Abschlemmen wirkliche Pilzfäden zu trennen und zu erkennen.

Je weiter nun diese Umgestaltung der Hefezellen schreitet, je weniger noch die ursprünglich runde Form der Unterhefe vorliegt, desto weiter ist auch die Säuerung des Bieres vorgeschritten. Um in dieser Beziehung auch andere Sachverständige zu hören, hat Vf. Brauer zugezogen, welche mit dem Uebelstande in Säuerung übergehender Biere zu kämpfen hatten, und diese fanden thatsächlich in dem mikroskopischen Bilde der Hefezellen das genaueste Spiegelbild ihrer misslichen Fabrikate. Die mikroskopische Prüfung der Hefe gewinnt deshalb eine mehrfache Bedeutung, einmal bietet dieselbe die einzig sichere Handhabe, das Bier oder den Wein u. dergl. auf den Zustand der Gährung oder Säuerung zu untersuchen, und sodann dürfte es ebenso wichtig für den Brauer sein, die Hefe selbst beim Beginne des Brauens oder sonst auf ihre tadellose Beschaffenheit zu prüfen.

Wie schon oben ausgesprochen, ist natürlich die Zunge ein äusserst feines Mittel zur Feststellung des sauren Geschmackes und Verf. hält deshalb die weitere Prüfung in den meisten Fällen für unnöthig, jedoch oft will die Behörde noch den weiteren Ausspruch eines chemischen Sachverständigen zur Bekräftigung haben. Die Versuche, die Menge der Säure selbst titrimetrisch festzustellen, ergaben bis jetzt keine brauchbaren Resultate. Ob die mikroskopische Untersuchung gleich genau oder noch genauer ist, als die Zungenprüfung, ist natürlich zunächst nach persönlicher Befähigung bei letzterer zu unterscheiden, jedoch kam dem Vf. ein Fall vor, wo das biertrinkende Publikum den Stoff noch als ausgezeichnet hinstellte, der Wirth an der neu erwachenden Gährung den Uebergang zur Säuerung erkannte und das Mikroskop schon eine Menge eiförmiger, der Oberhefe gleichender, mit einander verbundener Zellen zeigte, während das wirklich tadellose Bier die letzteren nicht enthielt. Sehr leicht und sogar interessant ist es, bei einer Probe Bier, die man offen stehen lässt, die allmälige Umbildung und Entwickelung der sauren Hefe zu beobachten.

Die Untersuchung auf *Stärke und Gehalt des Bieres* kann sofort gemeinsam vorgenommen werden und erstreckt sich in der Regel auf Alkohol und Extract, kann aber auch auf Eiweiss, Zucker, Glycerin und Asche ausgedehnt werden, falls man dieselben berücksichtigen will. *Alkohol* wird unbedingt am Genauesten durch Destillation geschieden. Man destillirt 200 g Bier bis auf $^1/_2$ ab und ermittelt den Alkohol im Destillate. Das Destillat selbst enthält natürlich die flüchtigen Stoffe anderer Art gleichzeitig, so namentlich Hopfenöl, jedoch auch flüchtige Säuren, wie Essigsäure, und kann durch Geruch und sonst darauf geprüft und beurtheilt werden. Der Destillationsrückstand enthält häufig in Flocken oder Fasern das *Eiweiss* abgeschieden, welches auf gewogenem Filter gesammelt werden kann, jedoch muss man ein grösseres Filter wählen und heiss filtriren, sonst geht die dickliche Flüssigkeit nicht mehr durch das Filter. Die Eiweissbestimmung wird dadurch ungenau, dass fast stets an der Retorte einiges fest anhaftet. Junge Biere und obergährige scheiden stets mehr davon aus, als alte ausgegohrene. Diese Bestimmung wird stets etwas ungenau bleiben; den Stickstoff des Bieres zu ermitteln und auf Eiweiss zu berechnen, dürfte aber kaum richtigere Resultate versprechen. Das Filtrat vom Eiweiss giebt verdunstet den Abdampfrückstand oder das sog. *Bierextract*; man trocknet bei 100° C. ein, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr eintritt. Ueberträgt man diese beiden, der Menge nach vorwaltenden Bestandtheile des Bieres auf das dazu verwendete Malz oder die zur alkoholischen Gährung dargestellte Würze, so enthält letztere bei Lagerbier annähernd gleiche Theile Zucker und Dextrin; bei der alkoholischen Gährung liefert ersterer annähernd die Hälfte Alkohol, so dass man ebenso annähernd die Menge des sog. Malzextractes erhält, wenn man den gefundenen, auf Gewichtsprocente berechneten Alkohol verdoppelt und zu den Procenten des Abdampfrückstandes zählt. Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$ liefert 51,1 p. c. absoluten Alkohol. Gewöhnlich findet man annähernd gleiche Mengen Alkohol und Abdampfrückstand des Bieres, d. h. bei dem weiteren Verlaufe der Zucker- und alkoholischen Gährung ist gegenüber dem Dextrin die doppelte Menge Zucker erzeugt und zersetzt worden. Da das Dextrin in absolutem Alkohol unlöslich ist, so kann man *Zucker* (in der Regel auch Bitterstoff) auf diese Weise in dem Bierextracte aufsuchen. Bei gut ausgegohrenen Bieren finden sich übrigens nur Spuren Zucker, nachweisbar durch die Trommer-Fehling'sche Probe, vor, weil derselbe eben in der Gährung möglichst vollständig umgesetzt wurde. Sehr häufig besitzt daher der Rückstand der so gewonnenen alkoholischen Lösung einen widerlichen bitteren, keineswegs an Zucker erinnernden Geschmack. Bei obergährigen oder jung gebrauten Bieren kann dagegen zuweilen noch Zucker bestimmt werden.

Die Bestimmung des *Glycerins* wird auf völlig gleiche Weise, wie bei dem Weine ausgeführt, entweder in 50 ccm Bier direct nach dem Eindunsten mit Kalk, oder man verdünnt den Destillationsrückstand des Bieres sofort auf ein bestimmtes Maass (100—200 ccm) u. verdunstet nur einen Theil zum Extracte, den anderen zu Glycerin etc. Wie viel ein Bier normal Glycerin enthält, ist noch nicht genügend bekannt u. bestimmt; Jena'sches Lagerbier der Stadtbrauerei mit 4,2 p. c. Alkohol, 5,0 p. c. Extract ergab 0,276 p. c. Glycerin, 2 andere in der Stärke sehr ähnliche Biere: I = 4,0 p. c. Alkohol und 6,0 p. c. Extract, II = 4,7 Alkohol und 6,9 p. c. Extract enthielten 0,27 u. 0,28 p. c., demnach übereinstimmend;

zwei andere Biere mit III = 5,3 p. c. Alkohol und 6,6 p. c. Extract, sowie IV = 4,9 p. c. Alkohol und 6,7 p. c. Extract ergaben wiederum genau so viel, dagegen erwies ein anderes Bier mit 4,0 p. c. Alkohol und 4,7 p. c. Extract 0,846 p. c. Glycerin und dürfte somit ein Zusatz von letzterem anzunehmen sein, jedoch fehlen noch weitere Prüfungen, um sichere Urtheile zu ermöglichen.

Auch die *Asche* ist sehr häufig zum Anhalte der Beurtheilung gewählt worden, jedoch können auch nur sehr auffällige Verschiedenheiten zu bestimmten Schlussfolgerungen berechtigen. Die früheren Angaben z. B. von Martius (Ann. **93**. 368) über Erlanger Bier schwanken zwischen 0,288—0,303 p. c. des Bieres, des Vfs. Untersuchung von gewöhnlichen Lagerbieren mit 3,5—5,0 Alkohol und ebenso viel oder etwas mehr Extract führten zu den Procenten 0,2—0,22 – 0,23, wovon etwa der dritte Theil Phosphorsäure ist.

Das *spec. Gewicht* beträgt bei den gewöhnlichen sog. einfachen oder Lagerbieren wenig mehr als 1,0 z. B. 1,010—1,020. Man bestimmt dasselbe namentlich auch deshalb, um dann die zu entnehmenden Proben auszumessen.

Fremde und schädliche Bitterstoffe. Bis jetzt dürfte in der That keine vollständigere und bessere Prüfungsweise vorhanden sein, als die von Draggendorf (Kubicki) veröffentlichte (1873. 826); über Colchicin speciell sind die interessanten Beobachtungen von Dannenberg (1876. 473) nachzusehen, wobei vorläufig erwähnt werden dürfte, dass dem Vf. selbst noch kein Fall bekannt ist, in welchem Colchicum als Zusatz zu Bier erwiesen worden wäre. Die Methode von Draggendorf hat bei häufig wiederholten Gegenversuchen mit absichtlichen Zusätzen stets gute Nachweise geliefert. (Arch. Pharm. [3] **11**. 522.)

Ueber eine neue Reaction des Chlorophylls,

von

Rob. Sachsse.

Vor einiger Zeit habe ich die Hypothese aufgestellt, dass das Chlorophyll nicht, wie es gewöhnlich aufgefasst wird, die Ursache, sondern vielmehr eine der ersten Folgen der Assimilation sei (Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen p. 54, vergl. auch Sitzungsber. der Naturf. Gesellschaft zu Leipzig 2. Jahrg. 115), oder mit anderen Worten, dass das Chlorophyll das erste (oder eines der ersten) Assimilationsproducte der Pflanze sei, aus dem durch weitere Veränderungen dann successive Stärke oder Zucker entstünde. Diese Annahme würde eine Stütze erhalten, wenn es gelingen sollte, künstlich aus Chlorophyll Kohlehydrate darzustellen, und ich habe mich daher seit einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt, das Chlorophyll in der angedeuteten Richtung zu zersetzen. Bei denselben habe ich einige Umwandlungsproducte des Chlorophylls erhalten, die sich chemisch werden untersuchen lassen, denn wenn auch ihre Herstellung in grösseren Mengen behufs analytischer Untersuchung wegen der geringen Menge des in den Organen der Pflanze vorhandenen Chlorophylls sehr zeitraubend sein dürfte, so scheint sie doch nach meinen bisherigen Untersuchungen nicht unmöglich. Unter diesen Zersetzungsproducten aber ist eins, welches, wie weiter unten gezeigt werden soll, mehrere der wesentlichsten Reactionen der Dextrose besitzt.

Die Möglichkeit in das Auge fassend, dass der in der Hypothese vorausgesetzte Umwandlungsprocess des Chlorophylls in Kohlehydrate in einer weiteren Reduction des ersteren bestehen könnte, habe ich auf das möglichst gereinigte Chlorophyll Natrium einwirken lassen.

Zur Herstellung einer Lösung von möglichst reinem Chlorophyll habe ich mich des gewöhnlichen Weges bedient. Frische Blätter von Sambucus nigra wurden erst mit Wasser ausgekocht, dann ausgepresst und mit gewöhnlichem Spiritus einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und die Blätter zuletzt durch abermaliges Auspressen von der alkoholischen Lösung möglichst befreit. Diese alkoholische Lösung wurde mit ungefähr dem gleichen Volumen leichten Benzins geschüttelt, wobei die bekannte Trennung in die obere dunkelgrüne und die untere vergleichsweise

gelbgrüne Schicht eintritt. Erstere wurde mit dem Scheidetrichter sehr sorgfältig getrennt u. diente allein zum Versuche. — Die auf diese Weise behandelten Blätter sehen immer noch stark grün aus, wirft man sie noch mit Alkohol durchfeuchtet sofort in leichtes Benzin, so erhält man eine zweite, sehr intensiv gefärbte Lösung von ebenfalls sehr reinem Chlorophyll, die gleichfalls zum Versuche dienen kann.

Man wirft nun in die klare Benzinlösung etwas Natrium und überlässt sie bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage sich selbst. Nach dieser Zeit findet man an dem Boden des Gefässes abgelagert oder in der Flüssigkeit suspendirt eine dunkelgrüne schmierige Masse, während die Flüssigkeit rein goldgelb geworden ist. Dieser Niederschlag löst sich mit der grössten Leichtigkeit mit dunkelgrüner Farbe in Wasser auf. Man giesst oder filtrirt daher die Benzinlösung ab, nimmt den Rest des Natriums heraus, löst die grüne Masse in Wasser auf, trennt sie von der geringen Menge noch aufschwimmenden Benzins und filtrirt klar.

Dampft man die Lösung ein, so erhält man einen festen pulverisirbaren Rückstand, der sich auf erneuten Wasserzusatz wiederum vollkommen klar löst. Die Lösung wird durch Metallsalze gefällt. Kupfer- und Bleisalze geben sofort einen voluminösen grünen Niederschlag, der sich filtriren lässt und auf dem Wasserbade zu einer festen grünen Masse eintrocknet. Die Fällung ist so vollständig, dass in dem Filtrate des Niederschlages keine Spur des grünen Körpers mehr vorhanden ist, wie durch Untersuchung der optischen Eigenschaften des Filtrates nachgewiesen werden kann. Kalk- und Barytsalze fällen ebenfalls, doch scheinen hier die Niederschläge im Ueberschusse des Fällungsmittels etwas löslich zu sein, wenigstens sind hier immer die Filtrate deutlich grün gefärbt.

Die grünen Metallsalzniederschläge bieten noch nicht die Bürgschaft für vollkommene Reinheit. Der grüne durch die Einwirkung des Natriums auf die Benzin-Chlorophylllösung entstehende Niederschlag, von dem man ausgeht, kann kohlensaures Natron enthalten, welches entstehen kann durch die Reaction des Natriums auf den in dem Benzin aufgelösten Alkohol im Verein mit dem ebenfalls nicht ganz zu vermeidenden Wasser und der Kohlensäure der Luft. Selbstverständlich muss dann der Niederschlag, der durch Fällung dieses sodahaltigen Präparates mit schwefelsaurem Kupfer entsteht, kohlensaures Kupfer als Verunreinigung enthalten. Aus diesem Grunde habe ich von diesen Metallsalzniederschlägen noch keine Elementaranalyse ausgeführt, sondern mich nur auf die Bestimmung des Kupferoxydes u. des Stickstoffes beschränkt. Der Kupferniederschlag hinterliess beim Glühen 44,25 p. c. Kupferoxyd und gab 1,36 p. c. Stickstoff. Rechnet man dies auf die kupferoxydfreie Substanz um, so erhält man für diese 2,45 p. c. Stickstoff.

Folgende sind die Daten dieser Bestimmungen:

1. 0,6150 g des bei 100° getrockneten Kupferniederschlages gaben 0,2850 g CuO.
2. 1,1990 g des Kupferniederschlages, entsprechend 0,6684 g kupferoxydfreier Substanz gaben 0,1160 g Pt.

Suspendirt man den Kupferniederschlag in Alkohol und leitet dann einen Strom Schwefelwasserstoff ein, so entsteht Schwefelkupfer und man erhält eine intensiv grün gefärbte Lösung. Beim Eindampfen derselben bleibt eine grüne schmierige Masse zurück. Zur Herstellung dieses Präparates kann man natürlich den mit kohlensaurem Kupfer verunreinigten Niederschlag benutzen, da die Anwesenheit desselben in diesem Falle keine schädlichen Folgen haben kann. Ich musste die Darstellung dieses Präparates in grösseren Mengen auf nächsten Sommer verschieben, da das winterliche Chlorophyll höchst unangenehme Eigenschaften besitzt, wenigstens sobald es in grösseren Massen verarbeitet werden soll (vgl. unten).

Die optische Untersuchung des durch Natrium aus Chlorophyll entstehenden

grünen, in Wasser löslichen Körpers — derselbe sei vor der Hand der Kürze wegen als Natriumverbindung bezeichnet — hat Folgendes ergeben: Die Lösung besitzt eine rein smaragdgrüne intensive Färbung und zeigt namentlich auch den bekannten olivenfarbenen Stich nicht, der dem sogen. modificirten Chlorophyll eigenthümlich ist. Sie hat eine schwache, aber deutliche röthliche Fluorescenz. Die Untersuchung der Absorption mit Hülfe eines Sorby-Browning'schen Mikrospectralapparates ergab ein Spektrum, welches dem des unveränderten Chlorophylls noch sehr nahe liegt.

Bei sehr starken Schichten sieht man, wie bei dem Chlorophyll, nur Licht von der Brechbarkeit vor der Fraunhofer'schen Linie *B*. Auch das Spektrum der nachfolgenden Concentration hat noch grosse Aehnlichkeit mit einem Chlorophyllspektrum entsprechender Concentration. Man sieht den ganzen Raum zwischen den Linien *B* und *D* verdunkelt, dann folgt kurz hinter *D* ein schwaches Band, kurz vor *E* wiederum ein solches jedoch etwas stärkeres, beide nach Lage den Bändern III und IV des unveränderten Chlorophylls entsprechend, und endlich beginnt kurz hinter *b* die totale Endabsorption. Letztere löst sich bei fortschreitender Verdünnung in ein Band zwischen *b* und *F*, IV *b* des modificirten Chlorophylls entsprechend, und eine je nachdem näher oder weiter von *F* beginnende Endabsorption auf.

Bei sehr schwacher Concentration wird der Raum zwischen *B* und *C* fast frei. Erst kurz vor *C* beginnt ein Band und setzt sich über diese Linie hinaus eine kurze Strecke nach *D* hin fort. Das Band hinter *D* ist verschwunden, das vor *E* und das zwischen *b* und *F* sehr schwach geworden. In äusserst verdünnten Lösungen endlich bemerkt man nur noch einen schwachen Streifen, dessen Mitte durch die Linie *C* gebildet wird. Alle übrigen Linien mit Ausnahme der sehr nahe an *G* erst beginnenden Endabsorption sind verschwunden.

Hiernach unterscheidet sich das Spektrum dieses in Wasser löslichen Farbstoffes sehr wesentlich sowohl von dem des unveränderten Chlorophylls, als von dem des sogen. modificirten, mit dem es sonst noch die meiste Aehnlichkeit besitzt. Die unterscheidenden Merkmale liegen erstlich in der Beschaffenheit des Bandes I in Roth, welches bei dem wahren Chlorophyll zwischen *B* und *C* liegt, bei dem modificirten sogar etwas nach dem rothen Ende, nach *B* hin, verschoben erscheint, während es in dem Spektrum der Natriumverbindung auf *C* erscheint. Es ist allerdings bei Vergleichung beider Spectren nicht zu vergessen, dass man die beiden Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln vertheilt hat, und dass das Dispersionsvermögen der Lösungsmittel in der Weise einen Einfluss auf die Absorptionsbänder hat, dass diese um so weiter nach dem rothen Ende verschoben werden, ein je grösseres Dispersionsvermögen die betreffende Flüssigkeit besitzt. Da man aber das Spektrum des modificirten und des unveränderten Chlorophylls in alkoholischer, also schwächer dispergirender Lösung, das der Natriumverbindung in wässeriger, also stärker dispergirender Lösung untersucht, so ist klar, dass die verschiedene Lage, welche in den Spectren der genannten Farbstoffe das Band I annimmt, nicht auf Rechnung des verschiedenen Dispersionsvermögens der lösenden Mittel zu setzen ist, da dessen Einfluss umgekehrt mehr dahin strebt, die Lage des Bandes I in wässeriger Lösung vergleichsweise mehr dem Roth zu, die des Bandes I in alkoholischer Lösung vergleichsweise mehr von dem Roth ab zu schieben.

Vor allen Dingen unterscheidet sich aber das Spektrum der Natriumverbindung sowohl von dem des unveränderten als dem des modificirten Chlorophylls durch das Fehlen von Band II, welches die beiden entweder mehr *C* oder *D* nahe deutlich zum Vorschein kommt.

Ich wende mich nun zur Besprechung einiger chemischer Reactionen, welche die Natriumverbindung zeigt. Versetzt man die smaragdgrüne Lösung derselben mit so viel Salzsäure, dass sie eine schwach saure Reaction annimmt, so entsteht sofort ein dunkelbraungelber Niederschlag, von dem beim Filtriren eine schwach gelblich

gefärbte Flüssigkeit abläuft. Dieser Niederschlag trocknet zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, die in Wasser unlöslich, leicht löslich mit braungelber Farbe in Alkohol, schwer löslich in Benzin ist. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so nimmt sie sofort eine blaugrüne Färbung an. Die Spectren der ursprünglichen alkoholischen braungelben Lösung und der durch Salzsäure blaugrün gewordenen entsprechen dem sogen. Phylloxanthin- und Phyllocyaninspektrum, die man erhält, wenn man eine schwach oder stark salzsaure alkoholische Lösung des Chlorophylls spectralanalytisch untersucht, doch treten auch hier charakteristische Unterschiede hervor in Bezug auf Zahl, Lage und Beschaffenheit der Bänder.

Die oben erwähnte schwach gelbliche Flüssigkeit, die entsteht, wenn man die grüne Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure zersetzt, enthält nun eine Substanz, welche in manchen wesentlichen Eigenschaften mit der Dextrose übereinstimmt. Macht man sie sofort alkalisch und versetzt sie mit Fehling'scher Kupferlösung, so erhält man allerdings noch keine Reaction beim Erhitzen, setzt man aber vorher zu der schwach sauren Lösung noch etwas Salzsäure u. kocht einige Minuten, so hat man nun eine Flüssigkeit, die 1. alkalisch gemacht und mit Fehling'scher Kupferlösung erhitzt einen starken und unzweifelhaften Niederschlag von Kupferoxydul absetzt, die 2. alkalisch gemacht und nach der Braun'schen Methode mit etwas Pikrinsäure versetzt, beim Erhitzen den Eintritt der rothbraunen Pikraminsäurefärbung ganz wie Dextrose zeigt, und die 3. nach dem Mulder'schen Verfahren behandelt, die Reduction von Indigblau zu Indigweiss zeigt.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Abhandlung lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: 1. durch Einwirkung von Natrium auf die Benzinlösung des Chlorophylls erhält man einen grünen in Wasser löslichen Körper, der dem Chlorophyll noch sehr nahe steht, zufolge seiner optischen u. chemischen Eigenschaften (Löslichkeit in Wasser) aber nicht mehr unverändertes Chlorophyll ist; 2. durch Behandlung dieser Substanz mit Salzsäure erhält man neben einem in Wasser unlöslichen braungelben Farbstoffe ein in Wasser lösliches glykosidähnliches Product, d. h. eine Substanz, die bei weiterem Kochen mit Salzsäure einen in vielen Punkten der Dextrose ähnlichen Körper liefert.

Statt des Flieder-Chlorophylls, mit dem die beschriebenen Reactionen angestellt wurden, habe ich in diesem Winter auch Chlorophyll aus Spinatblättern und aus sogen. Braunkohl zu verarbeiten versucht. Man begegnet aber, wie schon früher angedeutet, bei Darstellung dieses winterlichen Chlorophylls ausserordentlichen Schwierigkeiten. Das Auskochen der betreffenden Organe mit Wasser vor dem Ausziehen mit Alkohol muss von vornherein unterlassen werden, weil dadurch das Chlorophyll verändert wird u. als modificirtes Chlorophyll in die alkoholische Lösung geht. Aber auch wenn man das Auskochen mit Wasser unterlässt und sofort die Blätter mit kaltem oder heissem Alkohol auszieht, zeigen die erhaltenen Lösungen eine sehr starke Neigung, die bekannte Olivenfarbe des modificirten Chlorophylls anzunehmen. Namentlich genügt längeres Stehen der Lösungen (etwa über Nacht) oder gar Eindampfen derselben auf ein geringeres Volumen, um die Modification herbeizuführen. Ich muss daher das Frühjahr abwarten, ehe ich diese Versuche fortsetzen kann. Nur will ich hier noch mittheilen, dass eine alkoholische Lösung des Chlorophylls aus Braunkohl, die durch Einengen auf dem Wasserbade vollständig braungelb geworden war, an Benzin beim Schütteln nur einen sehr schmutzig gefärbten grünlichen Farbstoff abtrat, der, in dieser Benzinlösung mit Natrium behandelt, ebenfalls gefällt wurde und in letzter Instanz mit alkalischer Kupferlösung eine Zuckerreaction gab, wie sie stärker kaum mit Präparaten aus frischem unverändertem Chlorophyll von mir beobachtet worden ist.

Zum Schlusse muss ich noch auf einen Punkt aufmerksam machen, der Beachtung verdient. Wohl in jeder alkoholischen Chlorophylllösung, die man durch Aus-

zug ganzer Organe bereitet und einzig bereiten kann, kommen Stoffe vor, welche sich wie Glykoside verhalten, d. h. nach kurzem Kochen mit Säuren mit Fehling'scher Flüssigkeit Kupferoxydul abscheiden. Diese Stoffe können zum Chlorophyll in Beziehung stehen, diese Annahme würde sich aber nicht beweisen lassen, da beim Ausziehen mit Alkohol eben alle darin löslichen Stoffe in Lösung gehen, mögen sie sonst im Chlorophyllkorne, Protoplasma, Zellsafte oder Membran vertheilt sein. Schüttelt man eine derartige alkoholische Chlorophyllösung mit Benzin, so gelingt es in den meisten Fällen, diese Stoffe in dem Alkohol vollkommen zurück zu lassen. Man kann sich davon überzeugen, wenn man die Benzinlösung einfach auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand ohne weiteres mit verdünnter Salzsäure kocht. Prüft man dann diese gewöhnlich grün gefärbte Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung auf Zucker, so erhält man keine Abscheidung von Oxydul. Um mich vor dem Einwurfe zu schützen, dass die beobachtete Zuckerreaction von einem zufälligen Gehalte an Glykosiden herrühre, habe ich daher in den meisten Fällen die durch Schütteln der alkoholischen Lösung erhaltene Benzinlösung in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit Natrium behandelt und mit der ausgeschiedenen Substanz in der beschriebenen Weise weiter verfahren. Es wurde hierbei, wie erwähnt, eine ganz unzweifelhafte und starke Zuckerreaction erhalten. Der andere Theil wurde eingedampft u. nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure auf Zucker geprüft, aber ohne Erfolg. Hierin scheint mir der Beweis zu liegen, dass die mit der Natriumverbindung beobachtete Zuckerreaction nicht auf eine zufällige Verunreinigung durch Glykoside zu schieben sein dürfte.

Nur in einem Falle gelang mir die Abscheidung der Glykoside in der beschriebenen Weise nicht, nämlich mit dem Chlorophyll aus Alium ursinum. Die Benzinlösung, die man durch Schütteln des alkoholischen Auszuges dieser Pflanze mit Benzin erhält, giebt beim Eindampfen einen Rückstand, der kurze Zeit mit Salzsäure gekocht, an diese einen Körper abtritt, der mit alkalischer Kupferlösung eine starke und deutliche Zuckerreaction zeigt. (Sitzungsber. der naturf. Ges. zu Leipig 4. 75.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bestandtheile des Mutterkornes; von Dragendorff. Vf. ergänzt zunächst die früheren Mittheilungen (S. 350) durch die Mittheilung einer neuen *Darstellungsmethode der Sclerotinsäure*, durch welche man dieselbe völlig farblos erhält. Das Mutterkornpulver wird zuerst mit Aether entfettet, dann mit Alkohol von 85 p. c. in der Kälte erschöpft und erst dann aus dem Rückstande die Sclerotinsäure mit möglichst wenig kaltem destillirten Wasser durch Deplacement ausgezogen. Mit diesem Auszuge, der nicht weiter concentrirt wird, verfährt man wie gewöhnlich (Ausfällen der Sclerotinsäure als Kalksalz aus Alkohol etc.). Die neueren Untersuchungen des Vfs. erstrecken sich auf zwei das Sclererythrin begleitende Substanzen. So wie das Sclererythrin nach den Methoden, welche im Arch. f. exper. Pathol. etc. mitgetheilt worden sind, isolirt wurde, hatte dieses Präparat eine Beimengung einer stickstoffhaltigen Substanz, deren Beseitigung grosse Schwierigkeiten entgegenstanden. Es ist nun gelungen darzuthun, dass es sich hier um eine sehr bitterschmeckende alkoholische Substanz handelt, und dass ausser derselben noch eine gelbbraune Säure dem früher dargestellten Sclererythrin beigemengt war. Nach vielen vergeblichen Versuchen war es ferner möglich eine Trennung dieser drei Substanzen zu erreichen und die beiden letzterwähnten, welche resp. als Pikrosclerotin und Fuscosclerotinsäure bezeichnet werden sollen, etwas näher zu untersuchen.

1. *Fuscosclerotinsäure* zeigt gegen Lösungsmittel ein ziemlich gleiches Verhalten wie Sclererythrin. Auch sie ist im Wasser und Petroleumäther unlöslich, in Aether und selbst verdünntem Weingeist löslich. Sie wird deshalb bei Extraction des mit Weinsäure behandelten Mutterkornes (vor dieser Behandlung findet sie sich, ebenso wie Sclererythrin, in einer im Weingeist und Aether unlöslichen Verbindungsform vor) durch Alkohol oder Aether mit dem Sclererythrin und mit viel Fett — bei Anwendung von Aether auch mit Scleroxanthin isolirt. Vom Fett trennt man durch Fällung der Aetherlösung mit Petroleumäther (Sclererythrin, Fuscosclerotinsäure und Scleroxanthin fallen) und durch mehrmaliges Auskochen des Niederschlages mit Petroleumäther. Scleroxanthin,

welches sich an seinen gut ausgebildeten Krystallen bei mikroskopischer Betrachtung leicht erkennen lässt, bleibt bei Behandlung mit wenig kaltem Aether grösstentheils ungelöst, scheidet sich auch aus heissbereiteter Aetherlösung beim Erkalten zuerst (krystallinisch) aus und ist endlich auch durch Behandlung mit 85 proc. Weingeist, in dem es unlöslich ist, fortzuschaffen. Zur Trennung der Fuscosclerotinsäure vom Sclererythrin löst man das Gemenge derselben in Weingeist von 85 p. c. Tralles und bringt Kalkwasser im Ueberschusse hinzu. Wie schon a. a. O. mitgetheilt worden, giebt Sclererythrin unter diesen Umständen eine violetgefärbte unlösliche Calciumverbindung, während — namentlich wenn man schwach erwärmt — die Fuscosclerotinsäure als Kalksalz in der gelbgefärbten Lösung bleibt. Man filtrirt und gewinot aus dem violetten Niederschlage durch Uebersättigen mit verdünnter Essigsäure und Ausschütteln mit Aether das Sclererythrin, welches durch Verdunsten seiner rothgefärbten Aetherlösung nochmals mit kochendem Petroleumäther zu entfetten und schliesslich noch mehrmals aus Aetherlösung durch Petroleumäther niederzuschlagen ist. Das gelbgefärhte Filtrat, d. h. die Lösung des fuscosclerotinsauren Calciums, hinterlässt beim Verdunsten einen gelben, in Aether unlöslichen Rückstand, welcher durch Essigsäure nicht vollständig zersetzt wird, aber nach Schwefelsäurezusatz die Fuscosclerotinsäure abgiebt. Letztere wird in Aether mit gelber Farbe aufgenommen. Um zu erkennen, dass die Trennung vom Sclererythrin vollständig erreicht ist, wird eine Probe der Aetherlösung der Fuscosclerotinsäure mit Kalkwasser geschüttelt. Es darf kein violetter Niederschlag entstehen, sondern es muss die wässerige Flüssigkeit gelb werden, während sich der Aether entfärbt. Ebenso darf, wenn die Aetherlösung mit einem Tropfen Kali- oder Natronlauge zusammenkommt, keine rothe, sondern es muss eine rein gelbe Färbung an der Lauge bemerkt werden. Auch die Aetherlösung der Fuscosclerotinsäure muss verdunstet und ihr Rückstand mit kochendem Petroleumäther entfettet werden, was nach Wiederlösen in Aether, Verdunsten etc. mehrmals zu wiederholen ist.

Die *Fuscosclerotinsäure* besitzt grössere Verwandtschaft zum Calcium wie das Sclererythrin und wird deshalb aus ihren Verbindungen durch schwache Säuren nicht so leicht wie letzteres vollständig abgeschieden. Schüttelt man eine Aetherlösung mit verdünntem Ammoniak, so färbt sich dieses sogleich gelb, während der Aether entfärbt wird. Sclererythrin geht aus seiner Aetherlösung erst nach längerem Schütteln in das verdünnte Aetzammon vollständig über. Umgekehrt scheint es bei Behandlung mit verdünnter Natronlauge zu sein; nimmt man diese in kleiner Menge, so färbt sie sich roth, der Aether bleibt gelb gefärbt durch Fuscosclerotinsäure. Man könnte so vielleicht durch fractionirte Ausschüttelung gleichfalls eine Trennung beider erreichen. Die durch BLUMBERG ausgeführten Analysen der Fuscosclerotinsäure ergaben für die bei 110° getrocknete Substanz die Zusammensetzung $x(C_{14}H_{24}O_7)$. Die Säure ist stickstofffrei, bisher nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten worden und enthält nach dem Trocknen bei ca 40° noch 3,57 p. c. Feuchtigkeit, die sie bei 110° abgiebt. Ihr Kalium-, Natrium- und Ammonsalz sind in Wasser löslich. Im Mutterkorn scheint sie zwar etwas reichlicher als das Sclererythrin, aber immerhin kaum in $^1/_{10}$ Bruchtheilen eines Promille vorzukommen. Versuche an Fröschen ergaben, dass sie in der Dosis von 0,02 g zwar für eine Zeit lang Trägheit und theilweise Gefühllosigkeit erzeugt, dass aber dieser Zustand viel schneller als bei der Sclerotinsäure vorübergeht.

2. *Pikrosclerotin* wird bei Bereitung des unreinen Sclererythrins mit Kalkwasser zunächst bei dem fuscosclerotinsauren Calcium in Lösung bleiben. Verdunstet man diese zur Trockne und zerlegt das letztere Calciumsalz mit verdünnter Schwefelsäure, so wird bei Aufnahme der Fuscosclerotinsäure in Aether das Pikrosclerotin theilweise ungelöst bleiben. Reinigt man weiter die Fuscosclerotinsäure durch Ueberführung in das in Aether unlösliche, in Wasser lösliche Ammoniumsalz, so kann auch hierbei eine kleine Menge des Pikrosclerotins als in reinem Wasser schwer lösliche Substanz erhalten werden. In essig- und in schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Pikrosclerotin löslich, durch Ammoniak theilweise fällbar; es enthält Stickstoff, giebt mit den Gruppenreagentien für Alkaloide die für diese charakteristischen Niederschläge und wirkt bei Fröschen schon in sehr kleiner Dosis äusserst giftig. Dosen von 1 mg veranlassen nach Subcutananwendung schnell eine Abnahme der Sensibilität, Lähmung der Extremitäten und in ca. 10 Minuten den Tod, ohne dass irgendwie Krämpfe oder dergl. bemerkt würden. Die Reaction unterscheidet sich von derjenigen der Sclerotinsäure namentlich durch die Schnelligkeit, mit der sie eintritt und verläuft. Sein sehr bitterer, kratzender Geschmack, der das Alkaloid leicht als Beimengung des Sclererythrins und der Fuscosclerotinsäure erkennen lässt, hat zu der Benennung Pikrosclerotin Anlass gegeben. Leider war es bisher nicht möglich diesen interessanten Körper in etwas grösserer Menge zu erlangen und seine Eigenschaften mit denen der anderweitig im Mutterkorne nachgewiesenen Alkaloide zu vergleichen. BLUMBERG, welcher das Studium der Mutterkornalkaloide zum Gegenstande einer besonderen Arbeit machen will, wird versuchen auf einem anderen Wege grössere Mengen des Pikrosclerotin zu gewinnen.

Es musste auffallen, dass eine so niedrigstehende Pflanze wie die Claviceps purpurea noch dazu in diesem einzelnen Entwicklungsstadium des Sclerotiums eine so grosse Anzahl chemischer Bestandtheile aufzuweisen hat. Pilzcellulose, Mykose und Mannit, fettes Oel und Cholestearin, mehrere Alkaloide wie Ekbolin, Ergotin, Ergotonin, Pikrosclerotin und Amide wie Methyl-, Trimethylamin und Leucin, Milch- und Phosphorsäure, Sclerotinsäure und Scleromucin, Farbstoffe wie Sclererythrin und Sclerojodin, Scleroxanthin, Sclerokrystallin und Fuscosclerotinsäure, die sämmtlich ausser den Basen mit metallischer Grundlage aus dem Mutterkorn abgeschieden sind, repräsentiren eine Summe

von verschiedenen Stoffen, wie sie bisher selbst aus höher organisirten Pflanzen nicht häufig dargestellt wurde. Angesichts dieser Thatsache drängt sich wohl unwillkürlich die Frage nach der Bedeutung dieser einzelnen Bestandtheile für den Haushalt der Pflanze auf. Wenn Vf. nun auch über manche Theile dieser Frage bisher noch nicht zu einem abschliessenden Urtheil gelangt ist, so glaubt er doch schon bei dieser Gelegenheit auf einige Thatsachen hinweisen zu dürfen, welche bei Behandlung der Aufgabe in Betracht zu ziehen sind.

Wir haben im Mutterkorne einen Zustand des Pilzes vor uns, welcher im Hochsommer entsteht, und welcher dazu bestimmt ist, diejenigen Zeiten des Jahres, welche der Entwickelung des Pilzes nicht günstig sind, zu überdauern. Es soll sich erst im Sommer des auf seine Entstehung folgenden Jahres die Ausbildung von Fructificationsorganen an ihm vollziehen, deren Sporen nun zu geeigneter Zeit in die Blüthen der Gramineen gelangen und sich weiterentwickeln können. Demnach liegt es auf der Hand, dass, wie auch bei den Samen höherer Gewächse, beim Mutterkorn zunächst ein recht wasserarmes und namentlich ein Gewebe mit geringer Neigung Wasser aufzunehmen erwartet werden darf. Das Mutterkorn muss in den Stand gesetzt sein, während der meist feuchten Herbstzeit und einem Theile des Winters unberührt von äusseren Einflüssen auf dem Erdboden auszuhalten und es muss namentlich einem Diffusionsverkehr mit der feuchten Umgebung zunächst vorgebeugt sein. Die vom Vf. ausgeführten Untersuchungen bestätigen in der That die Armuth des frischen Mutterkornes an Wasser sowie die geringe Hygroskopicität desselben. Bei zwei Mutterkornproben, welche resp. 8 Tage vor vollkommener Reife der Roggenfrucht und bei erreichter Reife derselben eingesammelt waren, fanden sich resp. 4,4 p. c. u. 4,8 p. c. vom Gewichte der lufttrockenen Substanz an Wasser. Längere Zeit aufbewahrtes Mutterkorn, im Juni 1877 untersucht, nachdem es mehrere Tage der Luft exponirt war, hatte 9,64 p. c. Feuchtigkeit. Diese geringe Hygroskopicität des frischen Mutterkornes steht wahrscheinlich zum Theil im Zusammenhange mit dem bedeutenden Gehalte desselben an Fett. Letzteres macht bei frischem Mutterkorn bis zu 30 p. c. und selbst 33 p. c. vom Gewichte der lufttrockenen Substanz aus; es erklärt auch zum Theil, warum Mutterkorn zeitweise in sehr feuchter Umgebung, ohne bedeutende Veränderung zu erfahren, aushalten kann. Hier kommt aber jedenfalls noch ein zweites Moment in Betracht und zwar das Fehlen grösserer Mengen solcher Substanzen, welche, wie im Wasser aufquellender Pflanzenschleim, die wasserhaltende Kraft in Pflanzentheilen erhöhen, die Diffusion in ihnen begünstigen können.

Wenn nun schon der geringe Wassergehalt des Mutterkornes ferner dazu geeignet sein dürfte, von diesem Zersetzungsprocesse fernzuhalten, welche unter Einfluss von aussen angreifender Kräfte vor sich gehen, so scheint ausserdem das Mutterkorn auch unter seinen normalen Bestandtheilen solche zu enthalten, welche direct als Antiseptica anzusehen sind. Als solche fasst Vf. die jedenfalls zu den aromatischen Substanzen zu rechnenden Verbindungen Sclererythrin und Sclerojodin auf, welche im frischen Mutterkorne sich namentlich in den der Peripherie zunächst gelegenen Zellen, theils frei, theils (wenigstens Sclererythrin) in löslicher Combination, namentlich als violetgefärbte, in Wasser unlösliche Calciumverbindung nachweisen lassen. (Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Vernickelung, von R. Kayser. Da es noch häufig vorkommt, dass bei Vernickelungsversuchen ungünstige Resultate erhalten werden, so theilt Verf. Folgendes über die Bedingungen mit, welche nach fortgesetzten Versuchen zur Erzielung einer schönen und dauerhaften Vernickelung erfüllt werden müssen. Hierzu gehören: 1. Reinheit des verwendeten Nickelsalzes und der verwendeten Nickelanoden; letztere besonders sind sehr oft die Ursache einer schlechten Vernickelung und müssen frei von Kupfer sein, während ein Eisengehalt nicht schädlich ist. 2. Die Anodenfläche darf nicht kleiner sein als die zu vernickelnde Metallfläche. 3. Das Nickelbad darf nicht zu concentrirt sein; zu empfehlen ist eine Lösung von 1 Thl. Nickelsalz, am besten schwefelsaures Nickeloxydulammoniak, in 18 bis 20 Thln. destillirtem Wasser, und muss das allmälig verdunstende Wasser stets wieder ersetzt werden; ferner darf die Temperatur des Bades nicht unter gewöhnliche Zimmertemperatur sinken, auf welchen Umstand besonders in der kälteren Jahreszeit zu achten ist. 4. Das Bad darf seine neutrale Reaction nicht verlieren; tritt eine saure Reaction ein, so setzt man so lange tropfenweise eine verdünnte Ammoniaklösung hinzu, bis wieder die neutrale Reaction eintritt. 5. Für Gegenstände von Kupfer und dessen Legirungen sind besondere Bäder einzurichten, denen man auf je 1 kg Nickelsalz noch 10 g Chlorammonium (Salmiak) zufügt. 6. Zur Erzielung einer hellen und dauerhaften Vernickelung ist ein starker Strom erforderlich.

In Folgendem sind die einzelnen Operationen in der vorzunehmenden Reihenfolge angegeben: 1. Mechanische Reinigung der Gegenstände mittels Kratzbürste in Fällen, in welchen viel Rost, Grünspahn oder Unreinigkeiten zu entfernen sind. 2. Behandlung mit einer siedenden Pottaschelösung, hergestellt aus 1 Thl. Pottasche und 10 bis 12 Thln. Wasser. 3. Die Gegenstände werden mit siedendem Wasser abgespült. 4. Gegenstände von Eisen oder Stahl werden in verdünnte Schwefelsäure gebracht, solche von Messing werden in gewöhnlicher Weise gelb gebrannt. 5. Sorgfäl-

tiges Abspülen, wie bei 8., mit kaltem Wasser. 6. Die so gereinigten Gegenstände werden in das Nickelbad gebracht und verbleiben in demselben kürzere oder längere Zeit, je nach dem Grade der gewünschten Stärke der Vernickelung. 7. Die vernickelten Gegenstände werden in Sägespänen getrocknet. 8. Falls eine Politur der Gegenstände verlangt wird, erhalten sie dieselbe auf einer Filzscheibe mit Hülfe von Wiener Kalk oder Pariser Roth.

Ganz besonders ist hervorzuheben, dass die Reinigungsoperationen mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden müssen, und dürfen die Gegenstände von der Operation 1 ab bis 7 nicht mit den Händen berührt werden, da sich sonst unfehlbar schlecht vernickelte Stellen zeigen werden. (D. Ind.-Ztg. 1877. 494.)

Lüsterfarben, von H. Schwarz. Wird der von dem Verf. früher (1870. 555) beschriebene Silberlüster bei schwacher Hitze auf Porcellan aufgebrannt und nach dem Uebermalen mit Glanzgold nochmals schärfer gebrannt, so zieht sich das Silber weiter zusammen und es entstehen sehr hübsche Zeichnungen, ähnlich dem Papiermarmor, welche durch röthliche Ränder begrenzte moiréartige Zeichnungen darstellen, in deren Mitte sich matte Goldflecken befinden. Die zusammensinternde Silberdecke hat dabei das Gold mit sich genommen. (Pol. J. **226**. 306.)

Messingfärbung, von H. Schwarz. Sehr schöne Färbungen auf blank gebranntem Messing erhält man durch eine Lösung von Bleioxyd-Kali und rothem Blutlaugensalze. Die Lösung ist in der Kälte vollkommen klar und färbt das eingetauchte Messing sehr rasch in Goldfarbe. Wird sie auf etwa 40 bis 50° erwärmt, so schreitet die Färbung bis in's Dunkelbraune weiter. Sie rührt von dem durch Abgabe von Sauerstoff gebildeten Bleisuperoxyde her; das rothe Blutlaugensalz geht dabei in's gelbe Salz über. (Pol. J. **226**. 306.)

Darstellung von Ferrocyankalium mittels Rhodanammonium, von Br. Alander. Bekanntlich ist die Anwendung künstlicher Düngemittel, welche Rhodanammonium enthalten, dem Pflanzenwuchse sehr schädlich. Es ist dem Vf. gelungen, dieses billige, namentlich in englischen Gasfabriken als Nebenproduct gewonnene Ammoniumsalz auf folgende Weise in Ferrocyankalium überzuführen. Rhodanammonium wird zu diesem Zwecke mit den doppelten Aequivalenten an Pottasche, Kohle und Eisenfeilspänen innig gemischt, das Ganze mit Oel angemengt und in einem Tiegel starker Rothglut ausgesetzt. Die Reaction ist beendet, sobald beim Lüften des Tiegeldeckels sich keine blauen Flämmchen mehr zeigen. Der Tiegel wird nun herausgehoben und die Masse nach dem Erkalten unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung ist frei von Rhodan, giebt aber nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Quantitative Versuche haben gezeigt, dass hierbei 40 bis 60 p. c. des Rhodanammoniums in Ferrocyankalium übergehen. (Pol. J. **226**. 318.)

Vanillin aus Nelkenöl, von E. Tiemann. (Engl. Pat.) Das Oel wird mit der dreifachen Volummenge Aether verdünnt und die ätherische Lösung mit schwacher Aetzalkalilösung geschüttelt. Das im Nelkenöle vorhandene Eugenol ist nunmehr an das Alkali gebunden; durch Ansäuern der alkalischen Lösung und Schütteln mit Aether bringt man das Eugenol in das letztere Lösungsmittel, aus dem es durch Abdestilliren des Aethers rein erhalten wird. Das reine Eugenol wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Aceto-Eugenol übergeführt und dieses in sehr verdünnter Lösung mit einer sehr schwachen warmen Lösung von Kalipermanganat oxydirt. Man filtrirt, macht schwach alkalisch, concentrirt, säuert an und zieht das Vanillin mittels Aether aus. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1907.)

Gewinnung von Kupfer aus seinen Schwefelerzen, von Th. Cobley und J. A. Dixon. (Engl. Pat.) Das Princip des Processes ist die Ueberführung des Sulphides in Sulphat, Lösen des letzteren und Abscheiden des Kupfers in üblicher Weise. Die Erze werden fein gepulvert, mit einer wasserhaltigen Thonerde vermengt, mit Wasser oder Chilisalpeterlösung zu kleinen Ballen geformt, die man unter mässigem Luftzutritt in Oefen, in denen sie gegen reducirende Gase geschützt sind, röstet. Die Hitze soll dunkle Rothglut nicht übersteigen. Schwefelarmen Erzen setzt man Schwefel in Gestalt von Eisenpyriten zu. (Ber. Chem. Ges. **10**. 1906.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 9. **Chemisches** 27. Februar 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Gegenwart von Sauerstoff im metallischen Silber, von DUMAS. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Hankel, Ueber das *Crookes'sche Radiometer*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 627.)

E. Gerland, Ueber den *Erfinder des Tellers der Luftpumpe*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 665.)

S. Stern, *Akustische Notiz*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 673.)

S. v. Wroblewski, Ueber die Gesetze, nach welchen die *Gase sich in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern* verbreiten. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 481.)

A. Ritter, Nachtrag zu dem *Paradoxon der mechanischen Wärmetheorie*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 616.)

G. Hansemann, Ueber BÖRNSTEIN's *Photoelektricität*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 561.)

F. Zöllner, Ueber eine von CLAUSIUS *in der elektrodynamischen Theorie angewandte Schlussweise*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 604.)

L. A. Forssmann, Ueber den *galvanischen Leitungswiderstand des Selens*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 513.)

W. Siemens, Ueber die Abhängigkeit der *elektrischen Leitungsfähigkeit des Selens* von Wärme und Licht. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 521.)

G. Hansemann, Ueber den *Einfluss des Lichtes auf den elektrischen Leitungswiderstand von Metallen*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 550.)

A. Weinhold, Ueber die *Farbenwahrnehmung*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 631.)

A. Downes und **Th. B. Blunt**, Ueber die *Einwirkung des Lichtes auf Oxalsäurelösung*. Die Vff. beobachteten, dass eine Zehntel-Normaloxalsäurelösung durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes vollkommen zerstört wird. Nach 2 Monaten war die Zersetzung vollständig: Die Lösung röthete nicht mehr Lackmus, gab mit Chlorcalcium keinen Niederschlag und mit übermangansaurem Kali eine kaum wahrnehmbare Reaction. Ob diese Zerstörung das Resultat einer Oxydation oder einer anderen molecularen Umwandlung ist, soll durch weitere Versuche festgestellt werden. (Chem. N. **36**. 279.)

Lermontoff, Ueber den *photographischen Process*. In einer trocknen Schicht von jodirtem u. bromirtem Collodium erblickt man unter dem Mikroskope bei 300 bis 500maliger Vergrösserung krystallinische durchsichtige Körnerchen von Jod- u. Bromsalzen in regelmässiger Lagerung. Nach dem Eintauchen der Platte in ein Silberbad werden die Körner grösser, wobei sie sich in Silbersalze verwandeln; die Entfernungen ihrer Mittelpunkte scheinen sich aber nicht zu ändern. Jedes einzelne Körnchen scheint sich in ein entsprechendes Haloidsalz des Silbers zu verwandeln. Begiesst man die Platte mit einer Erzeugerflüssigkeit, so werden die Körner rasch undurchsichtig und wachsen ununterbrochen, wie bei der Erscheinung der Krystallisation unter dem Mikroskope. Bei lang anhaltender Berührung mit dem Erzeuger, welchem Silbernitrat beigemengt ist, wachsen die Körner bis zu gegenseitiger Berührung, wodurch die Platte schwach spiegelnd wird.

Davanne bemerkte, dass ein mit Silber auf Papier gezogener Strich durch eine Erzeugerflüssigkeit mit etwas Silbernitrat deutlich sichtbar wird. Die Wirkung des Erzeugers ist demnach durchaus nicht bedingt durch eine vorausgegangene Einwirkung des Lichtes, sie kann vielmehr auch ganz unabhängig von demselben eintreten, wenn die Flüssigkeit mit Silbertheilchen in Berührung kommt. Dieser Umstand und das unbegrenzte Wachsen der Körner machen es wahrscheinlich, dass hier eine galvanische Reduction des Silbers aus dem Silbernitrate vor sich geht. Beim Begiessen der Platte mit Eisenvitriol, dem Silbernitrat beigemengt ist, können sich in der That moleculare galvanische Elemente bilden aus Theilchen von Eisenvitriol, Silberlösung und metallischem Silber, wie beim Davanne'schen Versuche, oder auch durch andere Theilchen, die das Silber ersetzen können. Wahrscheinlich können als solche alle Leiter des Stromes dienen, wenn nur die elektromotorische Kraft gross genug ist, um das Silber zu reduciren. Der Davanne'sche Versuch wurde so abgeändert, dass auf einer Glasplatte Zeichen gemacht wurden mit Bleistift, Platin, Kupfer, Paraffin und Gummi elasticum, an anderen Stellen wurde die Platte mit Ammoniak und Jodlösung betupft oder mit dem Finger stark berührt. Die mit den Metallen gemachten Zeichen waren nur als Hauchbilder sichtbar, die übrigen Zeichen waren sehr deutlich zu sehen. Die Platte wurde nun mit einer Lösung von Eisenvitriol und Höllenstein übergossen, denen ein wenig Essigsäure zugesetzt war. Es traten nun die mit Metallen gemachten Zeichen sehr deutlich hervor, während die anderen unsichtbar blieben; das Paraffinzeichen war negativ geworden, weil die ganze Platte sich mit einem Hauche bedeckte und das Paraffin beim Waschen sich ablöste. Unter dem Mikroskope betrachtet, erwiesen sich die Zeichen als aus Körnerchen gebildet, ganz von demselben Aussehen wie auf einem photographischen Negative. Pyrogallussäure wirkte ganz wie Eisenvitriol. Um zu zeigen, dass es galvanische Niederschläge waren, die sich bildeten, wurde ein Element aus denselben Bestandtheilen gebildet. Ein Trichterchen von Pergamentpapier wurde mit Silbernitratlösung von 2 p. c. gefüllt und in ein Gefäss mit Eisenvitriollösung getaucht. Ein zum Bügel gebogener Silberstreif wurde mit dem einen Ende in die eine, mit dem anderen in die zweite Flüssigkeit getaucht. Schon nach wenigen Minuten zeigten sich Silberkrystalle an dem in Silbernitrat getauchten Ende des Bügels, die nach einiger Zeit zu Büscheln heranwuchsen.

Ein Platindraht statt des Silberbügels gab dasselbe Resultat. Man ist daher zu dem Schlusse berechtigt, dass der Process des Erzeugens und Belebens photographischer Negative in galvanoplastischen Niederschlägen besteht, die durch moleculare Elemente hervorgebracht werden. Die Wirkung des Lichtes würde dann darin bestehen, dass durch dasselbe die an der Oberfläche des Negatives liegenden Theilchen der sensibeln Schicht zu metallischen Leitern des Stromes verwandelt werden. Wahrscheinlich wird das Jod- und Bromsilber durch das Licht in Haloid und Metall zerlegt. In dem übrigen Theile der Arbeit wird eine Erklärung der Topenau'schen photographischen Methode gegeben, die von der üblichen abweicht, indem das Erscheinen des Bildes nicht einem chemischen Einflusse des Albumins zuzuschreiben ist, sondern dem Umstande, dass das Albumin die Grundlage ist, auf welcher die Silbertheilchen haften. Der Beweis hierfür liegt darin, dass die Albuminschicht durch das Glas des Negatives ersetzt werden kann, wenn man die Glasplatte in die Camera umgekehrt, mit dem Glase nach vorn, einstellt, wo dann die Glasoberfläche die Basis für die Silbertheilchen wird. Bei solcher Einstellung kann die Albuminschicht fortgelassen werden. (Beibl. z. Ann. d. Phys. u. Chem. **2.** 38.)

4. Organische Chemie.

H. Hübner, Ueber die *Einwirkung von Säurechloriden auf die Abkömmlinge von Amiden.* Vf. berichtet über Versuche, welche von **Frerichs** und **C. Meyer** auf seine Veranlassung über die *Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf Acetanilid* ausgeführt worden sind. Hierbei entsteht das Chlorid einer sauerstofffreien Base, $C_{28}H_{28}N_4\,2\,HCl$. Die Möglichkeit, auf diese Weise Basen darzustellen, beschränkt sich aber nicht auf das Bernsteinchlorid und die bisher benutzten Säureamide; auch das Essigsäurechlorid, ja wahrscheinlich jedes Chlorid von der Formel $C_x\,H_y\,(CO.Cl)_z$ [oder auch Carboxylsäuren und Salzsäure] und Imidverbindungen $[(C_x\,H_y).(C_v\,H_w.CO).NH]$ oder $[(C_x\,H_y)(C_v\,H_w).NH]$ (?) scheinen verwendbar. So konnte aus Chloracetyl mit Benzanilid sowohl wie mit Acetanilid eine krystallisirte Base erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **10.** 2165.)

A. Villiers, Ueber die *sauren Acetate.* Vf. beschreibt im Anschlusse an seine früheren Arbeiten (1877. 371. 786) mehrere saure Acetate des Strontiums, Bariums, Kupfers und des Mangans:

$2C_4H_8SrO_4, C_4H_4O_4, 2H_2O_2$;
$3C_4H_8SrO_4, 2C_4H_4O_4, 3H_2O_2$;
$3C_4H_8SrO_4, 2C_4H_4O_4, H_2O_2$;
$4C_4H_8SrO_4, 3C_4H_4O_4, 3H_2O_2$;
$C_4H_8SrO_4, C_4H_4O_4$.

$2C_4H_8BaO_4, C_4H_4O_4, 4H_2O_2$;
$C_4H_8BaO_4, C_4H_4O_4, H_2O_2$;
$2C_4H_8CuO_4, C_4H_4O_4, H_2O_2$;
$2C_4H_8MnO_4, C_4H_4O_4, 2H_2O_2$.

(C. r. **85**. 1234.)

E. Duvillier, Ueber die *normale Aethyloxybuttersäure und deren Derivate*. Wenn man Natriumäthylat auf normales brombuttersaures Aethyl in alkoholischer Lösung unter denselben Bedingungen, welche Wurtz für die Darstellung des äthylmilchsauren Aethyls anwandte, einwirken lässt, so erhält man, nachdem der Alkohol verjagt und mit Wasser geschüttelt ist, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen und Rectificiren zwischen 168 und 174° destillirt. Dieser Aether ist unlöslich in Wasser und leichter als dieses, besitzt einen angenehmen Geruch und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Bei der Analyse wurde die Zusammensetzung des äthyloxybuttersauren Aethyls gefunden, dessen Formel $CH_3—CH_2—CH.OC_2H_5—CO.OC_2H_5$ ist. Es verseift sich leicht mit alkoholischer Kalilösung. Das Product der Verseifung durch Verdampfen vom Alkohol befreit und genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, sodann zur Trockne verdampft und wieder mit starkem Alkohol aufgenommen, welcher daraus das schwefelsaure Kalium abscheidet, giebt ein in Wasser und Alkohol sehr lösliches, leicht zerfliessliches Salz von der Zusammensetzung des äthyloxybuttersauren Kaliums, $CH_3—CH_2—CH.OC_2H_5—COOK$. Behandelt man dieses Salz mit einer Lösung von schwefelsaurem Zink, dampft ein u. nimmt mit Alkohol auf, so erhält man schliesslich äthyloxybuttersaures Zink als feste unkrystallisirbare Masse, welche ein harziges Ansehen besitzt, ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und ziemlich löslich in Aether ist. Dieses Zinksalz giebt, wenn es durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat in gelinder Wärme abgedampft wird, eine in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Säure von öliger Consistenz, schwachem Geruche und schwach saurem Geschmacke. Diese hat genau die Zusammensetzung der Aethyloxybuttersäure, $CH_3—CH_2—CH.OC_2H_5—COOH$. Daraus erhält man durch Barytwasser ein unkrystallisirbares, in Wasser und Alkohol lösliches Barytsalz. Die Aethyloxybutyrate wurden theils durch Einwirkung der freien Säure auf Carbonate, theils durch Wechselzersetzung des äthyloxybuttersauren Zinks mit den entsprechenden Sulphaten dargestellt; sie sind alle sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Silbersalz, welches man aus dem Kaliumsalze erhält, schwärzt sich rasch im Lichte. — Wenn man unter denselben Bedingungen bromvalarians. Aethyl mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man das *äthyloxyvaleriansaure Aethyl* u. daraus die *Aethyloxyvaleriansäure*, sowie deren hauptsächlichste Salze. Sie sind ebenfalls löslich in Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol. Das Zinksalz bildet eine harzige, weniger lösliche Masse, welche in heissem Wasser nur zu einer dicken Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten erstarrt. Dieses Salz ist löslich in Aether. — Vf. hat auch die *Thiooxybuttersäure* und *Thiooxyvaleriansäure* erhalten, indem er eine wässerige conc. Lösung von Kaliumsulphhydrat (2 Mol.) mit Brombuttersäure, resp. Bromvaleriansäure (1 Mol.) versetzte, das gebildete Bromkalium abschied und durch Zusatz einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure die Thiosäuren frei machte, welche sich als ölige Schicht abschieden und durch Aether gelöst werden konnten. Der Aether wurde abdestillirt, der Verdampfungsrückstand mehrmals mit Wasser behandelt, um die Butter-, resp. Valeriansäure zu beseitigen. Diese beiden Säuren besitzen einen höchst widerwärtigen Geruch. Die Thiooxybuttersäure ist in allen Verhältnissen, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie hat eine Consistenz wie Zuckersyrup. Die Thiooxyvaleriansäure ist wenig löslich in heissem Wasser; mit warmem Wasser giebt sie eine zähe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer beinahe festen Masse erstarrt. Sie ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich. Die thiooxybuttersauren u. thiooxyvaleriansauren Salze haben die grösste Aehnlichkeit miteinander; die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, die der alkalischen Erden viel weniger löslich in Wasser u. auch wenig löslich in Alkohol; die übrigen Metallsalze sind unlöslich. Diese beiden Säuren, sowie ihre Salze haben die grösste Aehnlichkeit mit der Thioglykolsäure und den thioglykolsauren Salzen, welche neuerlich von Claesson (1877. 499) studirt worden sind. (C. r. **86**. 47.)

C. Liebermann u. **A. Goldschmidt**, Ueber *Aethylidenimid-Silbernitrat*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2179.)

C. Pauly und **R. Otto**, Zur Kenntniss der *Bildung und Constitution des Bensoldisulphoxydes und Paratoluoldisulphoxydes*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2181.)

E. Ador und **J. Crafts**, Ueber die *Einwirkung des Chlorkohlenoxydes auf Toluol* in Gegenwart von Chloraluminium. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2173; C.-Bl. 1878. 100.)

G. Hasse, Ueber die *Einwirkung von Tetrakohlenstoff auf substituirte Phenole in alkalischer Lösung*. Die Umwandlung von Phenol in alkalischer Lösung durch Tetrachlorkohlenstoff in Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure (Reimer und Tiemann 1876. 756) veranlasste den Vf. zu versuchen, ob mit Hülfe von Tetrakohlenstoff die Carboxylgruppe auch in das

Molekül solcher substituirter Phenole einzuschieben sei, deren Alkalisalze sich bei höherer Temperatur zersetzen und auf welche daher die Kohlensäurereaction nicht anwendbar ist. Er erhielt auf diesem Wege aus o-Nitrophenol o-Nitrosalicylsäure, aus p-Nitrophenol p-Nitrosalicylsäure, aus p-Chlorphenol p-Chlorsalicylsäure und aus o-Chlorphenol o-Chlorphenolcarbonsäure. Ferner stellte er fest, dass die Chlorkohlenstoffreaction auch auf Salicylsäure anwendbar ist, wobei man die beiden isomeren α- und β-Phenoldicarbonsäuren erhält. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2185.)

C. Liebermann, Ueber *Polythymochinon*. Das Thymochinon verwandelt sich, wenn es in dünner Schicht dem Lichte ausgesetzt wird, in eine weissliche porzellanartige Masse von der gleichen Zusammensetzung, welche ein bestimmt verschiedenes Verhalten von jenem zeigt. Diese nennt Vf. Polythymochinon und glaubt, dass sie wahrscheinlich mit dem Oxythymoïl von Lallemand übereinstimmt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2177.)

R. Nietzki, Ueber *Nitranilsäure*. Vf. leitete salpetrige Säure in eine mit Eis gekühlte Lösung von Hydrochinon, bis das Gas nicht mehr absorbirt wurde, und erhielt schliesslich, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Wasser, einen krystallinischen Körper, welcher, in Wasser gelöst und mit etwas Kalilauge versetzt, eine schwer lösliche Kaliumverbindung von der Formel $C_6(NO_2)_3(KO_2)O_2$ giebt. Dies ist das Kaliumsalz eines Dinitrodioxychinons, welches Vf., da es der Chloranilsäure durchaus analog ist, Nitranilsäure nennt. Die freie Säure krystallisirt in centimeterlangen Krystallen, welche wasserhaltig sind und beim vorsichtigen Erwärmen verwittern. Im Capillarröhrchen schmelzen sie etwas über 100° im Krystallwasser. Wasser löst sie sehr leicht, Alkohol entzieht ihnen das Krystallwasser, ohne sie merklich zu lösen. Die wasserfreie Säure verpufft gegen 170°, ohne vorher zu schmelzen. Die Nitranilsäure besitzt einen stark ausgesprochenen Säurecharakter. — Neben dieser Säure scheinen noch andere Nitroderivate des Chinons gebildet zu werden (Ber. Chem. Ges. **10**. 2147.)

Herm. Herzfeld, Ueber *Abkömmlinge des Paraoxybenzaldehyds*. 3. Mitth. Forts. v. 1877. 584. Einwirkung von Paratoluidin auf Paraoxybenzaldehyd, wobei eine Verbindung $C_{14}H_{13}NO$ entsteht. *Chlorparaoxybenzaldehyd*, $C_6H_3Cl(OH)(COH)$, *Bromparaoxybenzaldehyd*, $C_6H_3Br(OH)COH$, und *Jodparaoxybenzaldehyd*, $C_6H_3J(OH)COH$. Wenn man letzteres mit 2 Thln. Wasser und 10 Thln. Kaliumhydrat auf 160—170° erhitzt, so entsteht Protocatechusäure. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2196.)

Rud. Fittig und **Ferd. Gebhard**, Ueber das *Fluoranthen*, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer. Bei der Reindarstellung grösserer Mengen von Pyren (aus einem Kohlenwasserstoffgemenge, welches annähernd den Schmelzpunkt des Phenanthrens hatte, aber kein Phenanthren liefert) wurde ein bei 109° schmelzender, in langen, breiten, stark glänzenden Blättern krystallisirender Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{10}$ (Fluoranthen) erhalten. Von diesem stellte man die Pikrinsäureverbindung $C_{15}H_{10} + C_6H_3(NO_2)_3O$ und das Trinitroderivat $C_{15}H_7(NO_2)_3$ dar. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung wird er wie das Phenanthren unter Kohlensäureentwickelung in ein Gemenge von einem Chinon (noch nicht näher untersucht) und einer Säure $C_{14}H_8O_2$ verwandelt, deren Bariumsalz in kleinen gelben Warzen und deren Calciumsalz in kleinen goldgelben Nadeln krystallisirt. Dieselbe ist isomer mit dem Oxyanthrachinon, hat aber mit diesem nur die empirische Formel gemein. Sie ist eine wirkliche Säure, die unzweifelhaft die Gruppe COOH enthält; sie geht bei der Destillation mit Zinkstaub fast quantitativ in Fluoren über und spaltet sich beim Erhitzen mit Kalk in Kohlensäure und Diphenylenketon, weshalb sie von den Vff. *Diphenylenketoncarbonsäure* genannt wird. — Nachschriftlich bemerkt Fittig, dass das von Goldschmiedt (1877. 585) beschriebene Idryl, von dem er erst nach Zusammenstellung der obigen Notizen Kenntniss erlangt, unzweifelhaft identisch mit dem Fluoranthen ist.

Ferner giebt Fittig noch folgende Mittheilungen über Arbeiten, die in seinem Laboratorium von Hintz und von Schmitz ausgeführt werden:

E. Hintz, Ueber das *Pyren*. Vf. hat das Pyren in einem so reinen Zustande gewonnen, wie es bis jetzt noch nicht erhalten worden ist. Er fand im Allgemeinen die von Graebe gemachten Angaben über die nächsten Abkömmlinge bestätigt. Es krystallisirt in prachtvoll glänzenden compacten Krystallen des monoklinen Systems, die Combinationen des Prismas mit der Basis zeigen und tafelförmig nach der Basis ausgebildet sind. So lange es in Blättern krystallisirt, ist es noch nicht völlig rein. Schmelzp. 148—149°. Die Pikrinsäureverbindung krystallisirt prachtvoll und schmilzt bei 222°, das Mononitropyren bei 149,5—150,5°. Bezüglich der Oxydationsproducte weichen die erhaltenen Resultate von denen Graebe's ab.

M. Schmitz, Ueber das *Diphenylenketon*. Dasselbe wurde mit dem von Barbier untersuchten Fluoren verglichen und die vollständige Identität der beiden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Die Angaben von Barbier sind indess nicht ganz correct, weil in seinem Materiale noch andere Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Ausserdem hat Vf. die Phenylbenzoesäure näher untersucht und glaubt dadurch den Nachweis liefern zu können, dass in ihr und folglich auch im Phenanthren das eine in das Diphenylen eingetretene Kohlenstoff-

atom in der Orthostellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolgruppen steht. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2141.)

A. Rosenstiehl, Ueber *Purpuroxanthincarbonsäure* und *Anthraflavon*. Erwiderung gegen Schunck und Römer. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2166.)

O. Hesse, Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre *Chinidin* genannten Alkaloids. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2149.)

O. Hesse, Ueber die *Alkaloide der Chinarinden*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2152.)

O. Hesse, Zur Kenntniss der *Pereiro-Rinde* von Geissospermum Vellosii oder auch Geissospermum laeve. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2162.)

R. Laiblin, *Zur Kenntniss des Nicotins*. Eine wässerige Lösung von Nicotin wird durch eine Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte leicht oxydirt und aus dem Reactionsproducte lässt sich eine organische Säure abscheiden, deren Analyse zu der Formel $C_6H_5NO_2$ führte. Einen Körper von dieser Zusammensetzung hat bereits Huber (1867. 453) durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäuremischung erhalten. Später beschrieb Weidel (1872. 534) die Nicotinsäure, $C_{10}H_8N_2O_3$, welche er durch Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure gewann und mit der Huber'schen Säure identificirte. Vf. hat nun festgestellt, dass seine Säure mit der Weidel'schen übereinstimmt, hält aber die oben gegebene Formel $C_6H_5NO_2$ dafür aufrecht. Er stellte eine Platindoppelverbindung, $(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$, das Kaliumsalz, das Calciumsalz und eine Salzsäureverbindung, $2C_{10}H_8N_2O_3 + 3HCl$, dar. Bei der Destillation mit etwas Kalk geben die Salze Pyridin, womit ihr Charakter als *Pyridincarbonsäure*, $C_5H_4N—COOH$, gegeben ist. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2140.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Wright und **Patterson**, Ueber die *Citronensäure als einen Bestandtheil des Saftes der unreifen Maulbeeren*. Eine grosse Quantität dieses Saftes war ausgepresst worden und stellte eine trübe hellbraune Flüssigkeit dar von stark saurem Geschmack. Die Trockensubstanz betrug 70,16 g per Liter und enthielt 26,83 g Citronensäure, 7,82 Aepfelsäure, 2,74 Glykose, 9,4 Asche und 23,37 g Schleim, Pectin etc. Die Gegenwart von Citronensäure war durch Darstellung und Analyse des Kalksalzes dargethan worden. (Chem. N. **37**. 6.)

A. Müntz, Untersuchungen über die *intracellulare Gährung der Gewächse*. Lechartier und Bellamy (1874. 758; 1877. 407) haben durch eine Reihe interessanter Untersuchungen gezeigt, dass in den Früchten, Wurzeln und Blättern, wenn diese den Wirkungen des Sauerstoffs entzogen sind, eine Alkoholgährung eintritt, bei welcher wie gewöhnlich Kohlensäure u. Alkohol entstehen, ohne dass man im Gewebe das Auftreten von Alkoholhefe nachweisen könnte. Man konnte in diesen Resultaten eine Bestätigung der Ansicht erblicken, welche Pasteur im J. 1861 im Bull. de la Soc. Chim. ausgesprochen hat. Derselbe hatte aus gewissen Ansichten über die Ursachen der Gährung gefolgert, dass, wenn Pflanzen bei Abschluss von Luft in einer Atmosphäre von Kohlensäure fortfahren könnten zu leben, sie zu Fermenten für Zucker werden könnten, welche sich wie die Bierhefe verhielten. Gleichwohl ist die Interpretation der Versuche von L. und B. auf Widerspruch gestossen und Fremy glaubt die beobachtete Erscheinung auf Bierhefe zurückführen zu müssen, welche sich innerhalb der Gewebe gebildet hat, wonach die Gährung der Früchte mit der normalen Alkoholgährung übereinstimmen würde. Es erschienen daher dem Vf. neue Versuche nöthig, um alle Zweifel zu beseitigen, und diese bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die Bedingungen dieser Versuche waren indess andere als die der früheren Experimentatoren. Indem er sich auf gewisse Versuche von de Saussure (Rech. chim. s. l. végétation 31) und Boussingault (Agronomie 4. 329) über die Wirkung der Kohlensäure bei der Vegetation stützte, glaubte er von der Anwendung dieses Gases absehen zu müssen und dafür Stickstoff anwenden zu sollen. Die hauptsächlichste Abänderung seiner Versuche bestand aber darin, dass er nicht, wie das vorher geschah, mit abgelösten Pflanzentheilen, wie Früchten, Wurzeln u. Blättern, arbeitete, welche ja unter solchen Umständen sich nicht unter normalen Lebensbedingungen befinden. Er hat die ganze Pflanze in voller Vegetation zu seinen Untersuchungen benutzt und dieselbe nicht aus dem Boden, in dem sie gewachsen war, entfernt, so dass sie nachher, wie der Versuch zeigte, noch fähig war, alle ihre Lebensfunctionen in dem atmosphärischen Sauerstoffe von Neuem wieder aufzunehmen. Die Pflanze wurde unter eine grosse Glocke gebracht, in welcher man den Sauerstoff durch Pyrogallussäure und Kali absorbirte. Der restirende Stickstoff enthält nach Cloez geringe Spuren von Kohlenoxyd, was auch durch den Vf. bestätigt wurde. Er fand bei zwei Versuchen 0,002 und 0,003 g Kohlenoxyd im Liter Stickstoff. Aber da dieses für die thierischen Organismen so schädliche Gas sich den Pflanzen gegenüber indifferent verhält, so glaubte man seine Anwesenheit nicht weiter beachten zu müssen. Der Versuch zeigte übrigens, dass sein Einfluss in der That gleich Null ist. Es wurden jedes Mal drei Parallelversuche ausgeführt: Bei dem einen wuchs die Pflanze in Luft, bei den beiden anderen in Stickstoff. Die Versuchsdauer war 12—48 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit bestimmte man den Alkohol in der einen dieser letzteren und die andere brachte man wieder in die Luft, um zu constatiren, dass die Lebensfunctionen

derselben durch die vorübergehende Entziehung des Sauerstoffes nicht beeinträchtigt waren. Bei der Prüfung auf Alkohol bediente man sich der Jodoformreaction. Bei dieser Gelegenheit hat Vf., indem er sich der fractionirten Destillation und der mikroskopischen Nachweisung von Jodoform bediente, bestätigt, dass man dieser Methode einen so grossen Grad von Schärfe geben kann, wie die empfindlichsten Reactionen der anorganischen Chemie besitzen. Dagegen glaubte man von der Aufsuchung fremder mikroskopischer Organismen in den Geweben, welche den Alkohol bei Abwesenheit von Sauerstoff hervorbringen könnten, absehen zu dürfen. Denn wie hätten wohl solche Organismen ihre Wirkung schon nach Verlauf von einigen Stunden üben können? Wie hätte die Pflanze ihre volle Lebenskraft bewahren und ihr Wachsthum fortsetzen können, wenn sie von Mykodermen erfüllt gewesen wäre? Die Versuche erstreckten sich auf Weinreben mit Blättern, auf Rübenpflanzen in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung, bei denen man Wurzeln und Blätter getrennt untersuchte, auf Maispflanzen, Kohl, Cichorien, Portlak, Nesseln etc., alle in vollkommen gesundem Zustande. Die Resultate waren überall dieselben, nämlich: 1. die in der Luft gebliebenen Pflanzen geben keine Spur von Alkohol; 2. die in Stickstoff vegetirenden Pflanzen geben immer Alkohol in deutlich wahrnehmbaren Mengen, welche einige Male bis auf $^1/_{1000}$ des Pflanzengewichtes stiegen; 3. die Pflanzen, welche aus dem Stickstoffe wieder in die Luft zurückversetzt wurden, nahmen ihre Lebensfunction immer ganz unverändert wieder auf. Hierin erblickt Vf. eine volle Bestätigung der von Pasteur ausgesprochenen Ansicht; die Versuche zeigen, dass die lebendige Zelle der höheren Gewächse bei Abwesenheit von Sauerstoff die Function von Pilzzellen übernehmen und eine wahre alkoholische Gährung einleiten kann. (C. r. **86**. 49.)

U. Gayon, Ueber die *Inversion und die Alkoholgährung des Rohrzuckers durch Pilze.* (C. r. **86**. 52.)

A. Trécul, Einige Bemerkungen über den *Ursprung der Alkoholhefe.* (C. r. **86**. 54.)

L. Pasteur, Bemerkungen zu vorstehender Notiz. (C. r. **86**. 56.)

J. M. van Bemmelen, Das *Absorptionsvermögen der Ackererde.* Schluss von S. 6. d. Absorptionsversuch der Erde nach Behandlung mit Chlorcalciumlösung; e. Behandlung der Erde mit Calciumcarbonat; f. mit ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende: 1. Wenn eine Ackererde auf Salzlösungen der Alkalien und alkalischen Erden — Chlorüre, Nitrate, Sulphate — eine Absorption ausübt, verdankt sie das hauptsächlich ihrem Gehalte an basischen (zeolithischen) in Salzsäure löslichen Silicaten, welche CaO, Na_2O, MgO, K_2O enthalten. Diese Oxyde wechseln aus mit denen der Salzlösung, am meisten Kalk und Natron; Magnesia weniger, Kali am wenigsten. Die Menge des gebundenen oder absorbirten Oxydes ist abhängig von der Zusammensetzung der Feinerde, von der Concentration der Lösung, von dem Verhältniss zwischen den Mengen Erde und Lösung und von der Temperatur. Dass die Grösse dieser Absorption nicht immer, bei übrigens gleichen Umständen, dem Gehalte an löslichen Silicaten entsprechend gefunden ist, liegt wohl daran, dass die Beobachter nur auf den Gehalt an in Salzsäure löslichem Eisenoxyd und Aluminiumoxyd Acht gegeben haben, und nicht auf ihren Gehalt an CaO, Na_2O, MgO und K_2O im zeolithischen Silicate. Kalireiche, aber kalk- und natronarme Silicate müssen weniger Kalium absorbiren, als kalk- und natronreiche. — 2. Eine Ackererde absorbirt die Hydrate und Carbonate (auch die Phosphate) der Alkalien, und die löslichen Hydrate der alkalischen Erden stärker, als das Kali aus Chlorüren, Nitraten und Sulphaten. Es ist wahrscheinlich, dass dabei auch Absorption ohne Auswechslung stattfindet. — 3. Werden die basischen Silicate durch Auskochen mit Salzsäure entfernt (ausser der abgeschiedenen Kieselsäure), so dass nur die eigentlichen Thontheilchen (Aluminiumsilicat), die sauren unlöslichen Silicate, Quarzkörnchen, Kieselsäure und Humusreste zurückbleiben, dann hört die Absorption der Oxyde aus den Lösungen der Chlorüre, Nitrate und Sulphate (der Alkalien und alkalischen Erden) bis auf ein Minimum auf. Da nach der Auskochung mit Salzsäure noch etwas basisches Aluminiumchlorür in der Erde zurückbleibt, trotz langer Auswaschung, verursacht dieses noch eine geringe Kaliumabsorption aus Kalilösungen, wobei eine aequivalente Menge Aluminium in Lösung kommt. — 4. Die ihrer basischen Silicate beraubte Erde, welche die daraus abgeschiedene Kieselsäure noch enthält, besitzt noch ein starkes Absorptionsvermögen für Hydrate und Carbonate der Alkalien, und für die löslichen Hydrate der alkalischen Erden. Diese Absorption findet ohne Auswechslung statt; ihre Grösse ist auch abhängig von der Concentration der Lösung und von dem Verhältniss zwischen der Menge Lösung und der Menge Erde. Ob die Bestandtheile dieser Erde, Thon und Kieselsäure, beide diese Absorption verursachen, ist noch unentschieden. Die Kieselsäure hat gewiss einen Antheil daran. Ob diese Absorption eine physikalische ist, eine Oberflächenwirkung, oder ob dabei eine gewisse Art chemischer Bindung stattfindet, und in wie fern sie von der Absorption mit Auswechslung verschieden ist, ist noch unbekannt. — 5. Wenn die Ackererde ihr Absorptionsvermögen mit Auswechslung für Clorüre, Nitrate, Sulphate der Alkalien aus alkalischen Erden, durch Auskochung mit Salzsäure, verloren hat, können ihre Bestandtheile dieses Vermögen nicht zurückerhalten durch Mischung mit einem Salze wie Natriumcarbonat, Calciumcarbonat,

Chlorcalcium. Wenn die mit Salzsäure extrahirte Erde mit den Lösungen dieser Salze gekocht wird, entstehen nur geringe Mengen neuer Verbindungen, die nach der Auswaschung unlöslich zurückbleiben, und diese geben zu einer kleinen chemischen Absorption unter Auswechslung Veranlassung, wenn die Erde nachher mit einer Kalisalzlösung behandelt wird. Wahrscheinlich entstehen diese Verbindungen durch die Einwirkung z. B. des Chlorcalciums auf das basische Chloraluminium, vielleicht auch auf den Thon, da etwas Aluminium in Lösung kommt. — 6. Die Kaliumabsorption, die man beobachtet, wenn die ihrer löslichen Silicate beraubte Erde mit etwas Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat gemischt und dann mit KCl-Lösung behandelt wird, ist (abgesehen von der geringen chemischen Absorption, die immer noch etwas stattfindet) von derselben Natur, wie sub 4 beschrieben ist. In der Lösung der zwei Salze hat in geringer Menge eine Bildung von vier Salzen statt, aber weil das eine der gebildeten Salze — das kohlensaure Alkali — durch die Erde ohne Auswechslung absorbirt, also dem Wirkungskreise entzogen wird, wird so lange Kaliumcarbonat (oder Natrium- oder Ammoniumcarbonat) gebildet und absorbirt, bis bei der herrschenden Temperatur ein Gleichgewicht entstanden ist zwischen der absorbirenden Kraft der Erde, der lösenden Kraft des Wassers für die Salze, und den Anziehungen, welche die Salze auf einander ausüben. Die Absorption von Alkalicarbonat ist geringer bei Anwesenheit von $CaCO_3$ und KCl-Lösung, als bei Anwesenheit von Na_2CO_3 oder K_2CO_3. Im ersten Falle wirkt die Anziehung des entstehenden $CaCl_2$ der Absorptionsanziehung auf das Alkalicarbonat entgegen. (Landw. Vers.-St. **31**. 161.)

A. Sabanin und **N. Laskovsky**, Ueber den Verlauf der *Athmung bei den reifenden Früchten des Mohnes und des Rapses*. (Landw. Vers.-St. **31**. 195.)

C. Kraus, Zur Frage der *Kohlensäurequellen chlorophyllgrüner Pflanzen*. (Landw. Vers.-St. **31**. 201.)

v. **Mehring** und **Zuntz**, Ueber den *Einfluss der Nahrungszufuhr auf die thierischen Oxydationsprocesse*. Um zu entscheiden, ob die Steigerung des Stoffwechsels bedingt ist durch die Gegenwart der resorbirten Stoffe im Blute oder ob sie durch die mit der Verdauung und Resorption verbundene Arbeit des Darmcanales und seiner Drüsen verursacht wird, haben die Vff. zwei parallele Versuchsreihen angestellt, aus denen sich Folgendes ergiebt: 1. Milchsaures Natron, fettsaures Natron und Glycerin, direct in's Blut eingeführt, sind ohne Einfluss auf die Sauerstoffaufnahme. 2. Peptone, in's Blut injicirt, bewirken eine entschiedene Steigerung der Sauerstoffaufnahme. 3. In den Magen gebracht, steigern nicht allein die Peptone, sondern auch die sub 1 genannten Stoffe die Sauerstoffaufnahme. 4. Auch Stoffe, welche unverändert den Thierkörper passiren, aber Bewegungen des Darmcanales und Secretion anregen (schwefels. Natron, Mannit), steigern vom Magen her den Sauerstoffverbrauch wesentlich. Demnach bedingen unter den bisher untersuchten Stoffen durch ihr chemisches Verhalten im Organismus allein die Peptone eine Steigerung des Stoffwechselverbrauches, die übrigen nur indirect dadurch, dass sie die Thätigkeit des Darmcanales und seiner Drüsen anregen. Um Missdeutungen vorzubeugen, sei hier ausdrücklich hervorgehoben, dass wohl nicht bezweifelt werden kann, dass die sub 1 genannten Stoffe im Organismus verbrannt werden. Die Grösse aber der Verbrennung im Thierkörper scheint, unabhängig von Vorrath und Zufuhr, sich allein nach dem jeweiligen Bedarfe des Organismus zu richten. Nur die Assimilation der Peptone ist mit einem Mehrverbrauche von Sauerstoff nothwendig verknüpft. (Pflüger's Arch. **15**. 643.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung des Aeschynits und Samarskits*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 658.)

Is. Walz, *Vanadin in amerikanischen Magnetiten*. (Arch. Pharm, [3] **11**. 552.)

Stillwell, *Vanadin in amerikanischen Hämatiten und anderen secundären Eisenerzen*. (Arch. Pharm. [3] **11**. 553.)

E. P. Jennings, *Analysen einiger Tellurerze*. 1. *Gediegen Tellur*. Eine Probe dieses Minerales, welches in der John Jay-Grube, Boulder County, Colorado, in grossen Massen, wenn auch von mehr oder weniger grossen Mengen von Quarz und Schwefelkiesen begleitet, vorkommt, wurde der Untersuchung unterworfen. Das zinnweisse Mineral tritt entweder fein eingesprengt oder in hexagonalen Prismen in Quarzdrüsen auf. Vor dem Löthrohre zeigt es die Reaction von Tellur, Schwefel und Eisen. Nach dem Abtreiben bleibt ein kleines Goldkorn auf der Kapelle zurück. Ein krystallinisches Stück hatte folgende Zusammensetzung: Tellur 58,40, Gold 1,36, Schwefelkies 24,92, Eisenoxyd 4,37, Kieselerde und Unlösliches 11,34, Silber, Blei und Quecksilber Spur. Das Mineral hatte ein spec. Gewicht von 5,105. Berücksichtigt man Schwefelkies, Eisenoxyd und Kieselerde nicht, so erhält man ein Mineral von folgender Zusammensetzung: Tellur 98,30, Gold 2,29.

Denkt man sich das Gold an Tellur, wie im Sylvanit gebunden, so besteht das Erz aus 96,07 gediegen Tellur und 4,52 Sylvanit (Au_2Te_3). Eine zweite Probe aus derselben Grube gab eine von der ersten etwas verschiedene Zusammensetzung: 71,36 Tellur, 7,36 Gold, 4,81

Blei, 13,86 Kieselerde und Silicate, 1,53 Eisenoxyd, 0,88 Schwefelkies. Das spec. Gewicht war 6,346. Nach Abzug der Kieselerde, des Pyrites und des Eisenoxydes besteht das Mineral aus 85,253 Tellur, 8,792 Gold, 5,746 Blei. Denkt man sich Gold als Sylvanit, Blei als Altait in Verbindung mit Tellur, so erhält man: 73,234 gediegen Tellur, 17,259 Sylvanit (Au_2Te_3), 9,298 Altait (PbTe). Diese Analysen wurden im letzten Frühjahre gemacht, um die grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Erze, wenn sie auch in derselben Grube vorkommen, zu zeigen.

2. *Sylvanit.* Eine Probe dieses Erzes aus der Smugglermine von Colorado wurde untersucht. Dem Aussehen nach ist dasselbe dem gediegen Tellur der John Jay-Grube ähnlich, hat jedoch eine mehr bleigraue Farbe und ist weniger fein eingesprengt. Das spec. Gew. ist gleich 3,565. Vor dem Löthrohre giebt es die Reactionen auf Tellur und Gold, nur ist das Gold in Folge eines grösseren Silbergehaltes lichtgelb. Die Zusammensetzung ist folgende: 28,16 Tellur, 10,04 Gold, 4,03 Silber, 55,79 Kieselerde und Silicate, 1,36 Eisenoxyd und Thonerde, Spur Kobalt und Blei, 0,31 Zink. Nach Abzug von Kieselerde, Eisenoxyd und Thonerde erübrigt 65,84 Tellur, 23,56 Gold, 9,45 Silber und 0,72 Zink. Vernachlässigt man die geringe Menge Zink, so würde sich folgende Formel für Sylvanit ergeben: $(Au,Ag)_2Te_3$. (Eng. and Min. J. 1877; Oest. Ztschr. **26**. 5.)

7. Analytische Chemie.

Thomas, Ueber *Kupferchlorür und die Absorption des Kohlenoxydes und Chlorwasserstoffgases.* Nach verschiedenen Versuchen fand Vf. folgende Methode zur Darstellung einer Lösung von Kupferchlorür als die vortheilhafteste. Ein langes enges 4 Unzen-Stöpselglas wird zu $^3/_4$ mit Kupferdrehspänen gefüllt; dann giesst man 6 g einer Lösung von gewöhnlichem wasserhaltigen Kupferchlorid mit 20 ccm Salzsäure hinzu und schüttelt, bis das Kupferchlorid vollständig gelöst ist. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser wird heftig geschüttelt. Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden u. noch 30 ccm Wasser hinzugefügt sind, ist sie zum Gebrauche fertig. Vf. fand, dass eine solche Lösung das Kohlenoxyd mit grosser Leichtigkeit absorbirt; neutralisirt man aber die freie Chlorwasserstoffsäure rasch durch Kali, so entweichen mehr als 63 p. c. Kohlenoxyd. Geschieht die Neutralisation allmälig, so werden nur etwa 4 p. c. abgeschieden. Um bei dieser Reaction jeden Irrthum zu vermeiden, neutralisirt Vf. die Chlorwasserstoffsäure durch Ammoniak vor der Einführung der Kupferchlorürlösung in die Absorptionsröhre. Er verfährt hierbei folgendermaassen. Eine entsprechende Menge der Kupferchlorürlösung wird in eine Porcellanschale gegossen und durch eine Pipette etwas verdünntes Ammoniak (1 Thl. von 0,880 spec. Gew. und 1 Thl. Wasser) zugesetzt, bis eine ganz schwache blaue Färbung permanent bleibt. Diese Lösung wird auf einmal in das Absorptionsrohr gebracht und sie absorbirt das Kohlenoxyd fast ebenso gut als die ursprüngliche saure Lösung. Nach $^1/_2$ Stunde ist die Absorption vollständig. — Die Annahme, dass Natriumphosphat und -sulphat ihr Absorptionsvermögen für Chlorwasserstoffgas ihrem Krystallwasser verdanken, fand Vf. nicht bestätigt, sondern es zeigte sich, dass diese Salze mit HCl sich in saure Salze und Chlornatrium umsetzen. Ammoniumsulphat in gesättigter Lösung ist übrigens das beste Reagens und durch Zusatz eines gleichen Volums einer solchen Lösung zu der obigen Kupferchlorürlösung erhält man eine Flüssigkeit, welche die Chlorwasserstoffsäure vollkommen neutralisirt, ohne dass eine Spur von Kohlenoxyd ausgetrieben wird. Die Lösungen können gemischt werden, bevor man sie in das Absorptionsrohr bringt, da sie das Kohlenoxyd mit grosser Leichtigkeit absorbiren. (Chem. N. **37**. 6.)

C. Jehn, Ueber *Werthbestimmung des Essigs.* Nach Vohl (S. 54) wird der Essigsäuregehalt des Speiseessigs durch Wägung der durch die Essigsäure aus Natriumcarbonat ausgetriebenen Kohlensäure bestimmt. Vf. bestimmt das Volum der Kohlensäure u. berechnet daraus den Essigsäuregehalt. Von dem zu untersuchenden Essig werden 10 ccm zu überschüssigem Natriumdicarbonate gebracht. Die entwickelte Kohlensäure verdrängt aus einem vorgelegten Glase ein ihr gleiches Volum Wasser, welches direct in einen Messcylinder fliesst, dessen Calibrirung gleich so eingerichtet ist, dass die Zahlen derselben die Procente an Essigsäurehydrat angeben. Das Natriumdicarbonat muss selbstverständlich frei von Monocarbonat sein. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2108.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, *Formel für die Berechnung des verbrannten Schwefels aus dem Sauerstoffgehalte der Bleikammer-Austrittsgase.* Die Austrittsgase bestehen nach Absorption der Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen aus einer gewissen Menge Stickstoff, entsprechend dem an Schwefel gebundenen Sauerstoffe, und überschüssiger Luft. Letztere berechnet sich aus dem gefundenen Sauerstoffgehalte a ganz einfach $= \frac{a}{20,95}$, also ist der dem ver-

brannten Schwefel entsprechende Stickstoff $= 1 - \frac{a}{20,95}$. Der diesem wiederum entsprechende Sauerstoffgehalt muss durch Multiplication mit 20,95 und Division mit 79,05 gefunden werden, woraus sich der ungemein einfache Ausdruck $\frac{20,95-a}{79,05}$ für den mit dem verbrannten Schwefel verbundenen Sauerstoff ergiebt, ausgedrückt in Maasseinheiten des Austrittsgases. Da 1 l Sauerstoffgas bei 0° und 760 mm Druck 1,4298 g wiegt, so wird obiger Volumausdruck in den Gewichtsausdruck $(20,95-a)\frac{1,4298}{79,05} = (20,95-a)\,0,018087$ übergehen, oder für beliebige Temperatur t und Druck h in

$$(20,95-a)\,0,018087\,\frac{1}{1+0,00367\,t}\,\frac{h}{760}.$$

Wenn wir endlich bedenken, dass nach der Gleichung $2FeS_2 + 15O = Fe_2O_3 + 4SO_2$ auf 15 Mol. Sauerstoff je 4 Mol. Schwefel, oder auf 1 Gewthl. des ersteren je 0,5333 des letzteren kommen, so gelangt man durch Multiplication mit dieser Ziffer schliesslich zu der Formel:

$$(20,95-a)\,0,009637\,\frac{1}{1+0,00367\,t}\,\frac{h}{760},$$

welche uns angiebt, wie viel Gramm Schwefel in 1 l der Austrittsgase vorhanden wären, wenn er sich sämmtlich darin vorfände; die wirklich durch Absorptionsapparate in 1 l angezeigte Menge von Schwefel wird also den Verlust in Procenten zu berechnen gestatten. Bei sehr schlechter Arbeit, wo noch roher Kies übrig bleibt, muss man dann den Schwefelgehalt der Abbrände allerdings auch noch in Rechnung bringen und zu dem nach obiger Formel gefundenen Verluste, welcher sich nur auf den Kammergang selbst bezieht, hinzu addiren. Die Formel sieht übrigens verwickelter aus, als sie ist; die Correctur für Barometerstand wird man an den meisten Orten ganz weglassen dürfen, und diejenige für Temperatur kann man sich durch Tabellen sehr erleichtern. (Pol. J. **226**. 634.)

Fr. Bode, *Zwei Varech-(Kelp-)Analysen.* Gelegentlich der Einrichtung einer Anlage zur Verwerthung von Varech an der asturischen Küste liess Vf. von den zur Zeit vorhandenen Rohproducten durch **Brasack** 2 untersuchen: eine Probe von Cudillero u. eine von Gijon. In der 1. wurden 35,02 unlöslicher Rückstand u. 62,90 lösliche Salze, in der 2. 60,39 unlöslicher Rückstand u. 36,60 lösliche Salze gefunden. Diese Bestimmungen zeigen, wie die in der Literatur vorhandenen Analysen, die grosse Verschiedenheit im Gehalte an löslichen Bestandtheilen. Bei dem Varech von Gijon rührt der hohe Satz an Unlöslichem von erheblicher Beimengung an Sand her; es werden daselbst die Meerpflanzen in Sandgruben eingeäschert, bei Cudillero dagegen in Felsgruben. In der Asche von Gijon findet man noch mehrfach Reste von unverbrannten Blättern und Stielen, während die von Cudillero eine compacte harte poröse Masse, ähnlich der Rohsoda, darstellt, nur mehr von bläulicher Farbe. Die von 20 g Substanz bei den vorstehenden Versuchen erhaltenen Laugen, zur Trockne abgedampft, gaben 12,58 g bezieh. 7,32 g Salze, welche, wie folgt, zusammengesetzt waren:

	Cudillero		Gijon	
Kalisulphat . . .	1,205 g	9,79 p. c.	2,113 g	28,87 p. c.
Kalksulphat . . .	0,097	0,79	0,122	1,67
Chlorkalium . . .	7,020	57,00	2,465	33,68
Chlornatrium . . .	3,333	27,08	2,077	28,37
Schwefelnatrium . .	0,149	1,21	—	—
Natroncarbonat . .	0,360	2,93	0,288	3,93
Jodnatrium . . .	0,143	1,16	0,217	2,96
Organ. Subst. und Verlust	0,273	—	0,039	—
	12,580	99,96	7,321	99,48.

Die Probe von Gijon enthielt kein Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron; die von Cudillero von letzterem nur eine sehr geringe Menge, welche nicht besonders bestimmt und deren Natron im Schwefelnatrium mit verrechnet ist. Auffallend ist die ungemein verschiedene Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile dieser beiden Proben besonders in Hinsicht auf Kalisulphat u. Chlorkalium, sowie auch auf Jod. (Pol. J. **226**. 599.)

R. M. Hunter, Zur *Geschichte der Hohofenformen.* (Polyt. Review 1877; Pol. Journ. **226**. 590.)

Ad. Patera, Ueber die *Gewinnung des Vanadins aus den Uranerzen* von Joachimsthal (Oest. Ztschr. **26**. 1.)

Krieger's Verfahren der *Extraction des Kalkes aus Knochenkohle mittels Kohlensäure.* (Pol. J. **226**. 603.)

L. Manetti und **G. Musso**, Ueber die *Zusammensetzung und die Reife des Parmesankäses.* (Landw. Vers.-St. **21**. 211.)

Ueber die Gegenwart von Säuerstoff im metallischen Silber,

von

DUMAS.

Bei den vor Kurzem in der französischen Akademie geführten Discussionen über die atomistische Theorie sind zwei Punkte zweifelhaft geblieben, welche so geartet sind, dass sie durch Versuche, welche der gegenwärtige Stand der Wissenschaft in aller Schärfe auszuführen gestattet, controlirt und erörtert werden können.

1. Giebt es, wie Vf. vor längerer Zeit für das Chloralhydrat dargethan zu haben glaubt, Verbindungen, welche in Dampfform 8 Vol. einnehmen?

2. Kann die Zunahme der Dichte, welche gewisse Dämpfe, z. B. der des Essigsäuremonhydrates und des Schwefels in der Nähe des Siedepunktes zeigen, durch eine rasche Aenderung des Ausdehnungscoefficienten oder durch eine polymere Condensation der Moleküle dieser Körper erklärt werden?

Diese Fragen sind seit einem halben Jahrhundert gestellt und wenn sie bis jetzt noch nicht gelöst sind, so rührt dies nur daher, weil es an gewissen Instrumenten u. an der Discussion gewisser physikalischer Versuche gefehlt hat, in deren Besitz wir heute sind. Ihre Lösung wird nun nicht mehr lange auf sich warten lassen, doch ist es räthlich, sie den Experimentatoren zu überlassen, welche sich mit diesem Studium beschäftigen.

Eine dritte Frage, welche in Bezug auf die Vorstellung, die man sich von der Natur der Materie zu machen hat, von hohem Interesse ist, bleibt noch zu erörtern, und der Moment scheint gekommen, um die Aufmerksamkeit aller derer darauf zu richten, welche sich für die Fortschritte der Naturphilosophie interessiren.

Während die Aequivalente der einfachen Körper, verglichen mit dem des Sauerstoffes, keine einfachen Beziehungen unter sich wahrnehmen lassen, genügte es, den Wasserstoff als Einheit anzunehmen, um z. B. sofort zu erkennen, dass das Aequivalent des Kohlenstoffes 6, das des Sauerstoffes 8, des Stickstoffes 14, des Schwefels 16, des Calciums 20, des Eisens 28 etc. Mal so gross ist als das des erstgenannten.

Die Aequivalente der einfachen Körper schienen hiernach Multiple nach einfachen Zahlen von dem des Wasserstoffes zu sein. Denjenigen, welche an der Einheit der Materie festhielten, gaben diese Versuchsresultate eine werthvolle Stütze für ihre Ansicht, denn sie gestatteten die Annahme, dass die als Elemente angesehenen Körper aus einer nach Zahl und Anordnung verschiedenen Aggregation der Moleküle resultiren. Diese Resultate wurden indess angezweifelt.

Vom praktischen Gesichtspunkte aus konnten die Chemiker sich mit den gewonnenen Bestimmungen über die Aequivalentgewichte begnügen, in theoretischer Hinsicht dagegen war dies nicht der Fall und es erschien nöthig, durch den Versuch zu entscheiden, ob die Aequivalente der einfachen Körper wirklich reine Multiple nach ganzen Zahlen von ein und derselben fundamentalen Einheit seien.

Es ist wohl passend hier daran zu erinnern, dass man bei derartigen Versuchen weit weniger durch die Waage als vielmehr nur durch Uebersehungen in der Rechnung und besonders durch die unvermeidlichen Fehler getäuscht worden ist, welche in der Unreinheit der Körper ihre Ursache hatten.

BERZELIUS, der mit Recht von der Genauigkeit seiner Versuche überzeugt sein

konnte, hielt gern die Richtigkeit seiner Zahlenangaben bis zur dritten Decimale aufrecht. Es genügte indess, die von ihm erhaltenen Gewichte auf das Vacuum zu reduciren, eine Correction, die er unterlassen hatte, um die letzten Decimalen zu ändern.

Was die Gase anbetrifft, so wichen alle Dichtebestimmungen in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts, bezogen auf Wasser, ein wenig von den einfachen Verhältnissen ab, welche sich hier eigentlich hätten zeigen müssen. Der Sauerstoff musste 16 Mal, der Stickstoff 14 Mal, die Kohlensäure 22 Mal etc. so schwer sein als der Wasserstoff. Die Versuche ergaben zwar Zahlen, die diesen nahe kamen, indess beobachtete man doch immer Abweichungen, die sich nicht beseitigen liessen. Man hatte nicht bemerkt, dass alle Gase, welche über einer Flüssigkeit aufgefangen wurden, ihre Reinheit verloren, und dass man, um mit einem völlig reinen Gase zu arbeiten, dasselbe direct von seinem Erzeugungsorte in den Apparat leiten musste, in welchem man es weiter zu untersuchen hatte. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln gelangte man für gleiche Volumen von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure zu Gewichten, welche allerdings genaue Vielfache von dem des Wasserstoffes waren.

Die Frage, ob die zu Grunde zu legende Einheit das Gewicht des Wasserstoffes selbst oder das Doppelte desselben, d. h. 1 oder 2 anzunehmen sei, mag zunächst unerörtert bleiben, da hierauf, so lange es sich nur um relative und nicht um absolute Zahlen handelt, nichts ankommt.

Folgende durch den Versuch festgestellte Zahlen sind jedenfalls als Vielfache nach ganzen Zahlen zu betrachten:

Wasserstoff	1	Stickstoff	14,04
Kohlenstoff	6,02	Schwefel	16,02
Lithium	7,02	Calcium	20,01
Sauerstoff	8,00	Natrium	23,04 etc.

Liegt hierin nicht die Andeutung eines Naturgesetzes? Müssen diesen Resultaten gegenüber nicht grössere Abweichungen, wie sie anderweit vorkommen, vielmehr auf die Ungenauigkeit der Versuche zurückgeführt werden? Vf. hat den Gedanken nie aufgegeben, dass, nachdem einmal die Nothwendigkeit erkannt war, zur genauen Feststellung der Atomgewichte erstens sehr reine Körper, zweitens sehr einfache Reactionen anzuwenden und drittens sämmtliche Gewichte auf das Vacuum zu reduciren, noch andere Vorsichtsmaassregeln nöthig sein dürften, die man bis dahin nicht kannte.

Er glaubt heute hinzufügen zu können, dass man, wenn es sich um äusserste Genauigkeit handelt, in vielen Fällen das Gewicht eines Körpers nur dann als genau ansehen kann, wenn man ihn bei hoher Temperatur so lange im Vacuum hat verweilen lassen, bis sich aus ihm nichts mehr entwickelt und ein mit dem Apparate verbundenes Barometer auf normaler Höhe stehen bleibt.

Es genügt nicht, dass man die Körper bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit oder bei höherer Temperatur kürzere Zeit im Vacuum lässt, ebenso wenig wie es ausreicht, sie bei gewöhnlichem Drucke auf Rothgluth zu erhitzen; der Beweis hierfür wird sich aus Folgendem ergeben. Unter den Verbindungen, welche eine vorwiegende Rolle bei den Aequivalentbestimmungen gespielt haben, steht das Chlorsilber an erster Stelle. Das Verhältniss von Chlor zu Silber scheint so äusserst leicht bestimmbar zu sein, und die Unlöslichkeit des Chlorsilbers gestattet die ganze Menge des vorhandenen löslichen Chlorürs so vollständig in Chlorsilber zu verwandeln, dass man diese Reaction fast allgemein zur Feststellung der Aequivalente der elementaren Körper benutzt hat.

Gleichwohl findet man, wenn man die verschiedenen Synthesen des Chlorsilbers vergleicht, Abweichungen, welche absolut unerklärlich sind. Es wurden in der That für 100,000 Thle. Silber erhalten:

durch Berzelius . . .	132,700	Chlorsilber,
durch de Marignac . . .	132,842	„
durch Stas	132,850	„
durch Dumas	132,870	„
durch Gay-Lussac . . .	132,890	„
durch Rose	133,014	„

Welche unter diesen Zahlen ist die richtige? An der Geschicklichkeit der Experimentatoren wird wohl Niemand einen Zweifel erheben. Man muss also die Ursache dieser Abweichungen in den Versuchsbedingungen suchen, und nach einer genaueren Erforschung des Gegenstandes will es dem Vf. scheinen, dass sie in dem Zustande des zu den Versuchen benutzten Silbers begründet liegt.

Durch Debray hatte sich Vf. 1 kg reinen Silbers herstellen lassen und hierzu waren die bekannten Methoden zum Schmelzen und zum Körnen des Metalles angewendet worden, nämlich Schmelzung unter Zusatz von etwas Borax und Salpeter, wie solche von der Mehrzahl der Experimentatoren ausgeführt worden ist, die sich mit Aequivalentbestimmungen befasst haben. Dieses Silber wurde in einen Ballon von glacirtem Porcellan gebracht, welcher mit einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung stand. Man erhitzte hierauf den Ballon und sobald die Temperatur auf 400 bis 500° gestiegen war, begann eine Gasentwickelung, welche 6 Stunden lang andauerte. Während dieser Zeit wurde die Hitze zwischen 500 und 600° erhalten und stieg nicht über Dunkelrothgluth hinaus. Nach Ablauf dieser Zeit hörte die Gasentwickelung vollständig auf und alles Gas war aus dem Apparate entfernt. Man erhöhte hierauf die Temperatur bis zum Schmelzen des Silbers, ohne dass eine neue Gasentwickelung eintrat.

Nach der Abkühlung des Ballons fand sich in demselben ein schön krystallisirter Metallklumpen. Der Bauch des Ballons und der benachbarte Theil des Halses waren mit Kügelchen von destillirtem Silber bedeckt. Es zeigte sich keine Spur von einer gelblichen Färbung, welche auf die Bildung eines Silbersilicates hätte schliessen lassen. Das sorgfältig gereinigte Metall besass die Dichte 10,512, welche etwas grösser ist als die gewöhnlich für das Silber angenommene. Das entwickelte Gas war reiner Sauerstoff und seine Menge betrug für 1 kg 57 ccm bei 0° und 760 mm. Hieraus ergiebt sich, dass das zu den Versuchen angewandte Kilogramm Silber 82 mg Sauerstoff und 999,918 g reines Silber enthielt.

Es war anzunehmen, dass der Sauerstoffgehalt höher sein würde, wenn man den Einfluss der Atmosphäre auf das geschmolzene Silber steigerte. Verf. hielt deshalb 1 kg Silber $^1/_4$ Stunde lang geschmolzen und gab von Zeit zu Zeit in den Tiegel kleine Mengen von Salpeter. Bei dieser Probe erhielt man durch Erhitzen auf 500 bis 600° 158 ccm = 226 mg Sauerstoff. Der Silbergehalt des Metalles betrug demnach nur 999,774 g.

Es ist nicht nöthig, zu diesen Versuchen Porcellangefässe anzuwenden, da auch Glasröhren genügen. Die Temperatur erreicht kaum die Höhe, bei welcher das Glas erweicht. Unter dieser Abänderung konnte man aus 1 kg Silber, welches aus kohlensaurem Silber unter Zusatz von Salpeter reducirt worden war, 174 ccm = 249 mg Gas extrahiren, wonach der Silbergehalt 999,751 g betrug.

Es geht hieraus hervor, dass bei allen den Versuchen, bei denen man das metallische Silber behufs Bestimmung des Aequivalentgewichtes benutzt hatte, diejenigen Chemiker, welche ihr Metall nach dem Schmelzen durch Zusatz von Borax u Salpeter beim Zutritt von Luft gekörnt haben, jedenfalls sauerstoffhaltiges Silber erhalten mussten. Die obigen Mengen sind gross genug, um einen merkbaren Einfluss auf die Resultate auszuüben. Der Sauerstoff vermehrt das Gewicht des angewandten Silbers und vermindert das des erhaltenen Chlorides, weil unter den Bedingungen der Synthese das letztere eliminirt wird.

Das Verhältniss von Chlor und Silber ist daher nothwendig alterirt. Die von Marignac und Stas, sowie die von Berzelius erhaltenen Zahlen würden demnach wahrscheinlich das Verhältniss 108:35,50 anstatt 108:35,47 ergeben, wenn man die für den Sauerstoffgehalt nöthige Correction anbrächte.

Die Bedingungen dieser wechselseitigen Einwirkung von Sauerstoff und Silber verdienen noch ein eingehenderes Studium. Wenn man das Metall im Vacuum fast bis zur Rothgluth erhitzt, so lässt sich, wie gezeigt, alles darin enthaltene Gas vollständig extrahiren; schmilzt man dann das Silber und lässt Sauerstoff in den Apparat treten, so wird dieser rasch absorbirt. Das Quecksilber steigt auf 48—50 cm und hält sich auf dieser Höhe mehrere Stunden lang, selbst bei der Temperatur, bei welcher das Porcellan erweicht. Man kann auf diese Weise die Lösungsspannung des Sauerstoffes im geschmolzenen Silber oder, wenn man beide als chemisch mit einander verbunden annimmt, die Dissociationsspannung der Verbindung bestimmen.

Lässt man den Apparat abkühlen, so erstarrt das Silber unter der bekannten Erscheinung des Spratzens; aber obgleich dieses im Vacuum stattfindet, so wird doch nicht aller Sauerstoff dabei frei. Die Innenwand des Ballons scheint gelb gefärbt durch Bildung von Silbersilicat. Das Silber hält hiernach im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Menge Sauerstoff zurück, welche erst zwischen 400 und 600° im Vacuum entweicht. Oberhalb dieser Temperatur findet keine Sauerstoffentwickelung statt und sobald das Metall erweicht, und namentlich wenn es geschmolzen ist, kehrt sich die Erscheinung in eine rasche Absorption um. Bei der Erstarrung giebt das Metall einen Theil des Sauerstoffes ab, hält aber beträchtliche Mengen davon zurück. (C. r. 86. 65.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bestandtheile des Mutterkornes; von Dragendorff. (Schluss aus vor. Nr.)

Sehen wir nun zu, welchen Veränderungen das in dieser Weise ausgerüstete Mutterkorn allmählig anheimfällt, so muss hier zunächst eine im Laufe der Zeit bemerkbare Abnahme des Gehaltes an Fett constatirt werden. Mutterkorn, welches ca. 30 p. c. enthielt, führt, selbst lufttrocken aufbewahrt, nach einigen Monaten nur noch ca. 26 p. c., später 20—22 p. c. desselben, und dass gerade das Oel, welches in den zur Peripherie zu liegenden Zellen vorhanden war, verschwindet, lehrt die mikroskopische Betrachtung von fructificirendem Mutterkorn. Es erfolgt eine langsame Oxydation, Hand in Hand mit welcher auch wohl eine Ozonisation von Luftsauerstoff und Oxydation anderer Bestandtheile des Mutterkornes auf Kosten des Ozonüberschusses vor sich geht. Zu den von dieser Oxydation ergriffenen Bestandtheilen des Mutterkornes gehört ein Theil des Sclererythrins und zwar, wie es scheint, namentlich derjenige, welcher unverbunden oder in leicht löslicher Verbindung sich im frischen Mutterkorne fand. Die wässerigen Auszüge dieses letzteren sind intensiv roth gefärbt, beim Schütteln mit Aether geben sie Sclererythrin an diesen ab, ohne dass eine Säure zugesetzt zu werden braucht — freies, durch Vermittelung dritter Substanzen in Wasserlösung gegangenes Sclererythrin —, ein anderer Theil des Sclererythrins wird erst vom Aether aufgenommen, nachdem durch Säurezusatz die salzartige Verbindung, als welche es in Wasser gelöst wurde, zersetzt worden. Diese Antheile des Sclererythrins schwinden nun allmählig, und nur ein Rest der violetten, in Wasser unlöslichen Calciumverbindung bleibt in den peripherischen Zellmassen. In dem Maasse als sich dies vollzieht, nehmen die inneren — ursprünglich fast schneeweissen — Theile des Mutterkornes eine gelbbraune Farbe an, die theilweise durch die Oxydationsproducte des Fettes, theilweise aber auch wohl durch diejenigen des Sclererythrins erklärt werden kann. Unter letzteren vermuthet Vf. die Fuscosclerotinsäure, die in Fett löslich ist.

Während nun, schon weil sich die Fettmenge im Mutterkorne vermindert, die Hygroskopicität desselben steigen muss, erfolgt noch eine andere Veränderung, durch welche die wasserhaltende und diosmotische Potenz bedeutend erhöht wird. Frisches Mutterkorn enthielt nur resp. 0,64 p. c. und 0,79 p. c. Scleromucin, gegen resp. 5,89 p. c. und 6,56 p. c. Sclerotinsäure; Mutterkorn, welches längere Zeit aufbewahrt war, hat häufig nur gegen 3 p. c. Sclerotinsäure und mehr als 3 p. c. Scleromucin. Die leicht lösliche Sclerotinsäure vermindert sich in demselben Maasse, wie die Menge des Scleromucins, welches schon früher mit dem Bassorin verglichen wurde, zunimmt. Gerade aber mit der Menge des Scleromucins muss nun auch die Neigung Wasser aufzunehmen und der Diffusions-

verkehr mit der Umgebung gesteigert sein; Scleromucin scheint hier dieselbe Function zu haben, welche Verf. dem in und an den Samenschalen vieler höherer Pflanzen vorkommenden Pflanzenschleime zuspricht.

Nun wird der Moment eintreten, wo auch andere chemische Vorgänge, die Verf. in der Regel auf fermentative Ursachen zurückführt, erfolgen. Zu diesen rechnet er die Bildung von Milchsäure, wahrscheinlich aus Kohlehydraten — ob sie aus der Mykose, deren Menge jedenfalls mit der Zeit abnimmt, hervorgeht, das ist bisher noch nicht untersucht worden. — Und schon dieser eine Act muss weiter mit wesentlichen Veränderungen in der chemischen Constitution des Mutterkornes zusammenhängen. Die starke Milchsäure kann nicht ungesättigt bleiben, die zu ihrer Neutralisation erforderlichen Basen müssen anderen salzartigen Combinationen entzogen werden. Aus den neutralen Phosphaten werden saure werden, aus den Verbindungen des Sclererythrins, Scleroxanthins etc. müssen nach Entziehung der Basis diese im freien Zustande abgeschieden werden.

Aber selbst hiermit kann es nicht sein Bewenden haben, es müssen zur Befriedigung der entstandenen Säuren Basen neu geschaffen werden, es muss ein Zerfall der complicirter zusammengesetzten stickstoffhaltigen Mutterkornbestandtheile zu einfacher constituirten, mit möglichst bedeutender Basicität ausgerüsteten Verbindungen erfolgen. Schon der Geruch des feucht aufbewahrten Mutterkornes verräth das reichliche Entstehen von Methyl- und Trimethylamin, und das ursprünglich sauer reagirende Mutterkorn reagirt später nach zweitägiger Einwirkung von Wasser stark alkalisch. Dass hierbei auch ein Theil der von Wenzel u. A. aufgefundenen Alkaloide, desgl. das Leucin entstehen, ist ebenso wahrscheinlich, als dass die Muttersubstanz, aus welcher sie hervorgehen, in der Sclerotinsäure gesucht werden muss. In sehr altem Mutterkorne fand Vf. nur noch sehr wenig Sclerotinsäure, 1 bis 1,5 p. c., und die Menge des Scleromucins nicht viel über 3 p. c. vermehrt; ein Verlust durch weitergehende Zersetzungen ist nicht zu leugnen. Dass eiweisshaltige Substanzen zur Bildung der Amide (Alkaloide) dienten ist unwahrscheinlich, weil sie schon im frischen Mutterkorne nur in sehr geringer Menge vorliegen. Es stehen dem Vf. Analysen zu Gebote, welche beweisen, dass die Stickstoffmenge im Mutterkorne grösstentheils vom vorhandenen Scleromucin u. der Sclerotinsäure in Anspruch genommen wird. Rechnet man das in diesen vorhandene Quantum Stickstoff von der Gesammtmenge desselben ab, so bleibt kaum so viel übrig, dass dieser 2 p. c. Eiweiss entspräche. In der That ist die Menge eiweissartiger Substanzen aber noch viel geringer, denn es ist noch ein bedeutender Bruchtheil des Stickstoffquantums für die Amide, Alkaloide, für Ammoniak u. dergl. in Rechnung zu bringen. Dies zugegeben, muss es sogar möglich erscheinen, dass ein Theil der in später austreibenden Fruchtträgern etc. vorhandenen Albuminsubstanzen aus Sclerotinsäure entstehen wird. Diese, wie eine Anzahl anderer, sehr complicirt zusammengesetzter stickstoffhaltiger Pflanzenbestandtheile, Cathartinsäure der Senna, Rhamnus frangula, Rhabarber, vieler anderer Polygoneen etc., stehen jedenfalls dem Albumin in ihrer Zusammensetzung sehr nahe und ihrer Deutung als Vorstufen desselben steht, wie Vf. glaubt, vorläufig nichts im Wege. Möglich, dass bei diesen Zersetzungen der Sclerotinsäure zu Amiden und Eiweiss derjenige Complex, welcher die giftigen Wirkungen dieser Säure bedingt, sich in Form eines ziemlich einfach constituirten Amides abspaltet und dass uns dieses in dem so sehr energisch wirkenden Pikrosclerotin entgegentritt.

Die zu solchen Processen erforderlichen Wärmemengen dürften hinreichend durch die Oxydation des Fettes gedeckt werden. Wenn aber für die Fruchtträger etc. unzersetztes Fett vom Sclerotium geliefert werden müsste, so würde sicher auch hierfür das in diesem abgelagerte Quantum ausreichen und es würde nur zu fragen sein, wie ein Transport desselben aus den Zellen des Sclerotiums zu den Hyphen des Fruchtträgers möglich. Es ist Vf. hier aufgefallen, dass es bei einigen Mutterkornsorten unmöglich war, durch Aether oder Petroleumäther eine völlige Entfettung der fein gepulverten Substanz zu erreichen. Erst wenn das rückständige Pulver mit Weinsäure behandelt war, in der Absicht Sclererythrin, Scleroxanthin etc. zu gewinnen, wurde der Rest des Fettes — hier zur grossen Unbequemlichkeit des Experimentators — erhalten. Es drängt sich die Frage auf, ob sich nicht dieses Fett in einer in Wasser und Aether unlöslichen seifenartigen Verbindung im Mutterkorne vorfinde. Sollte dies der Theil des Fettes sein, der in Substanz beim Ausbaue der Fruchtträger verwandet wird, sollten es die ammoniakartigen Substanzen, welche in diesem Lebensmomente der Claviceps reichlich entstehen, sein, welche die unlösliche Seife zerlegen und das Fett transportirbar machen? Dass Spuren solcher ammoniakalischer Substanzen schon im Stande sind Fette zu emulsiren, ist bekannt. Aber selbst wenn man bei Erklärung des Vorganges auf die emulsirende Wirkung des Ammoniaks u. seiner Derivate verzichten wollte, würde man nicht in Verlegenheit kommen. Es ist in hohem Grade auffällig, welche grosse Neigung das aus älterem Mutterkorne isolirte Fett hat, selbst mit durch etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser Emulsionen zu bilden, in denen die Fetttröpfchen sehr klein sind. Wochenlang hat eine solche Emulsion im Laboratorium gestanden, bis das Fett sich wieder auf der Oberfläche des Wassers gesammelt hatte. Spielen hier vielleicht das vorhandene Cholestearin, spielen Oxydationsproducte des Fettes eines Rolle? Vielleicht gelingt es über diese und andere die Lebensbedingungen des Mutterkornpilzes betreffende Fragen bei der beabsichtigten Fortsetzung dieser Arbeiten Aufschluss zu erlangen. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 16. 609.)

Technische Notizen.

Weisssud oder Weissieden mit Silber; nach ROSELEUR. Granulirtes Silber wird in dem doppelten Gewicht Salpetersäure aufgelöst und das Silber durch Kochsalzlösung ausgefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird mit etwas Wasser und wenigstens dem 80fachen seines Gewichtes Weinsteinrahm gemischt und das Ganze in einem steinernen Gefässe aufbewahrt. Man erhitzt in einem Gefässe aus Rothkupfer Wasser zum Sieden, trägt einen oder zwei Löffel voll Teig ein, der sich dort mehr oder weniger auflöst. In dem so bereiteten Bade kann nun am Haken oder im Seiher, die Versilberung vorgenommen werden, gemeiniglich setzt man in das erste Gefäss einen zweiten, weniger tiefen durchlöcherten Einsatz, welcher, auf die Ränder des äusseren Gefässes gestützt, die Gegenstände in einer gewissen Höhe der Flüssigkeit darbietet, ausserdem an den Henkeln, mit welchen er versehen ist, herausgehoben werden kann, und man so auf einmal alle Gegenstände aus dem Bade entfernt, ohne von diesem selbst etwas wegzunehmen. Die Gegenstände werden mit Hülfe eines Holzspatels umgeschaufelt. Bei jeder Operation fügt man eine der Oberfläche der zu siedenden Gegenstände entsprechende Menge Teig zu. Die Weisssiedebäder werden durch den Gebrauch besser, schliesslich nehmen sie indessen eine dunkelgrüne Farbe an, von gelöstem Kupfer herrührend, an dessen Stelle sich Silber abgeschieden hat.

Die Decapirung der Weisssieder ist lange nicht so vollkommen, wie die der Vergolder (mit Hülfe des Bades). Sie benutzen gemeiniglich die unbrauchbaren Säuren und geben ihren Gegenständen Glanz durch Sassiren derselben mit Sägemehl, fast niemals unter Anwendung der Kratzbürste. Die kleinste Menge Eisen, Zink oder Zinn in den Sud gebracht verdirbt denselben, indem alle darin befindlichen Kupfer- oder Messinggegenstände roth werden.

Das Eisen entfernt man vorher mit einem Magnete, Zinksplitterchen durch Behandeln der Gegenstände mit sehr verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, welche in der Kälte das Kupfer nicht angreifen. Zinn oder Blei, welche sich indessen selten finden, müssen mit der Hand ausgelesen werden. Ist durch irgend einen Umstand der Weisssud nicht vollkommen gut gelungen, so taucht man nachher die Gegenstände einige Secunden lang in eine siedende Lösung von 100 g salpeters. Silber, 600 g Cyankalium und 10 l Wasser. Dieses Bad, welches sich lange hält, erhöht den Glanz und die Weisse der gesottenen Gegenstände bedeutend.

Pastenversilberung. Ein gewissermaassen gemischtes Verfahren, welches in der Mitte zwischen trockner und nasser Versilberung steht, ist die Teigversilberung, welche man auch Daumen-, Stopfen- oder Pinselversilberung nennt. Diese Methode, deren Resultate zwar keine sehr bedeutende Haltbarkeit haben, aber viel besser als die des Weisssudes sind, dient häufig dazu, kleine Fehler besserer Versilberungen zu repariren, wie auf einem völlig, aber leicht vergoldeten Gegenstande Mischungen von Gold und Silber oder Gold und sogen. Oxyd hervorzubringen. Man umgeht bei ihrer Anwendung alsdann Aussparungen und Reserven, welche mit Firniss ausgeführt werden.

Der Teig, welchen man hierbei anwendet, wird bereitet, indem man in einem Porcellanmörser oder mittels eines Läufers auf einer Platte möglichst bei Lichtabschluss folgende Substanzen innigst mischt:

Salpetersaures Silber	100 g
Saures kleesaures Kali	300
Weinsteinrahm	800
Kochsalz	420
Chlorammonium	80
Wasser	100—150

oder auch:

Chlorsilber	60
Weinsteinrahm	200
Kochsalz	300

Das Gemenge wird zuerst im Mörser so fein wie möglich gerieben, dann auf einer dicken, matt geschliffenen Glastafel mit dem Läufer so lange gerieben, bis die Masse zwischen den Fingern gedrückt keine Körnchen mehr fühlen lässt. Der Teig wird in einem undurchsichtigen Topfe oder in einer schwarzen Flasche bewahrt, um die Lichtstrahlen, welche ihn rasch zersetzen würden, abzuhalten. Will man ihn gebrauchen, so zertheilt man in einem Glas- oder Porcellanschälchen ein wenig davon mit etwas Wasser und trägt die Masse dann mittels eines Pinsels auf völlig durch Eintauchen vergoldete Gegenstände oder auf galvanische Vergoldungen, welche so dünn sind, dass durch die Goldschicht hindurch das Kupfer den Teig zersetzen kann. Man lässt nun so auftrocknen oder erwärmt. Je nach der Dicke der Goldschicht und infolge dessen der Stärke der chemischen Reaction zeigt dann der trockne Teig eine rosa oder völlig grüne Farbe. Die letztere würde anzeigen, dass eine bedeutende Menge Kupfer des Objectes gelöst und infolge dessen eine entsprechende Menge Silber reducirt ist. Zur Entfernung der auf den Stücken haftenden Salze wäscht man sie gehörig in kaltem Wasser. Die Versilberung erscheint dann hübsch matt, dessen Glanz und

Weisse man erhöht, indem man jene einige Secunden in sehr verdünnte Schwefelsäure oder besser Cyankaliumlösung eintaucht.

Diese Versilberung verträgt Kratze und Politur, ebenso kann sie oxydirt werden und man sieht daraus, dass sie dem Weisssude vorzuziehen ist. Im Falle die erste Lage Teig nicht genügt hat, um eine hinreichend haltbare Versilberung hervorzubringen, kann man nach dem Kratzen zum zweiten und selbst dritten Male auftragen. Bei Anwendung dieser Mischung auf nicht vergoldetem Kupfer erhält man eine minder weisse und minder haftende Versilberung, als auf schon vergoldeten Gegenständen. Die verschiedenen Pulver und Flüssigkeiten, welche im Handel unter den Namen Versilberungswasser, Plattirconservator, californische Flüssigkeit etc. vorkommen, und deren sich Cafetiers und Restaurateure bedienen, um ihre schadhaft gewordenen versilberten Gefässe zu repariren, sind nichts Anderes, als eine Zertheilung von mehr oder weniger des genannten Teiges in Salzwasser oder reinem Wasser.

Man darf diese Flüssigkeiten nicht mit anderen verwechseln, welche unter den pomphaften Namen Aurophile und Argento-phile verkauft werden und welche letztere dazu bestimmt sind, alte Vergoldungen und Versilberungen aufzufrischen, indem dieselben die auf der Oberfläche derselben gebildete Oxydschicht lösen. Diese Flüssigkeiten sind nichts Anderes, als einfache Lösungen von Cyankalium, welche früher zu denselben Zwecken schon empfohlen wurden. (Metallarbeiter 1877. 316; Ind.-Bl. 14. 383.)

Füllmasse für Gasuhren, nach Brönjes und Jacobsohn. Diese von den vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall-Stassfurt in den Handel gebrachte Masse besteht hauptsächlich aus einer neutralen Lösung von Chlormagnesium (mit geringen Mengen anderer Bestandtheile) vom spec. Gew. 1,12 bis 1,18. Für weitere Entfernungen ist zur Verminderung der Transportkosten das feste Salz hergestellt und wird in Fässern verschickt. Die Red. des Journ. f. Gasbeleuchtg. bezeichnet die Salzlösung als eine Mutterlauge von der Verarbeitung der Stassfurter sog. Abraumsalze auf Chlorkalium. Die im letzten Jahrzehnt enorm gestiegene Production von Chlorkalium aus Carnallit hat solche Massen von Chlormagnesium erzeugt, dass die eine weitere Verarbeitung nicht mehr lohnenden Chlormagnesiumlaugen in den Bodefluss gegossen werden und dessen Wasser seit längerer Zeit in eine für häusliche und industrielle Zwecke untaugliche Salzlösung verwandelt haben. Es wäre daher in mehr als einer Beziehung zu wünschen, dass für dieses die Fabriken und die Umgebung belästigende Nebenproduct sich eine passende Verwendung fände, und es hat natürlich an Vorschlägen hierzu nicht gefehlt. Ein solcher Vorschlag zur Verwendung von Chlormagnesiumlösung zur Füllung von Gasuhren, Gasbehältern und Wasserverschlüssen liegt hier vor. Die hauptsächlichsten Vortheile, welche von Seiten der Erfinder für diese Gasuhrenfüllmasse geltend gemacht werden, sind hauptsächlich der billige Preis gegenüber dem Glycerin und die Eigenschaft der Flüssigkeit, nicht zu gefrieren und nicht zu verdunsten und somit die Unrichtigkeit zu vermeiden, welche bei wassergefüllten Gasuhren durch Verdunstung entsteht. Die übrigen Eigenschaften, welche der Flüssigkeit zugeschrieben werden, die Trocknung des Gases und die nachträgliche Reinigung desselben durch Entfernung von Ammoniak, dürften für praktische Zwecke kaum ins Gewicht fallen. Was die Anwendung der Salzlösung zur Füllung von Wasserabschlüssen, Gasuhren und Gasbehältern etc. anbelangt, so ist dieselbe bekanntlich nicht neu; namentlich wurde Kochsalzlösung benutzt, um das Einfrieren der Wasserverschlüsse zu verhindern und die Heizung derselben zu ersparen. Dieses Mittel wurde aber wohl vollkommen verlassen wegen der heftigen Einwirkung, welche die Salzlösungen auf die mit ihnen in Berührung befindlichen Metalle ausüben; nach kurzem Gebrauche werden dieselben vom Roste zerfressen. Bekannt ist ferner die Vorsicht, mit der man in süsswasserarmen Küstenstädten die Füllung der Gasuhren mit Seewasser vermeidet und zum Auffüllen der Gasuhren Regenwasser verwendet. Directe Versuche über das Verhalten einer Lösung von Chlormagnesium gegenüber verschiedenen Metallen haben ferner gezeigt, dass dieses Salz auf fast alle Metalle und Legirungen, wenn auch in verschiedenem Grade, ziemlich energisch einwirkt und gegenüber Eisen sich fast dem so gefürchteten Salmiak an die Seite stellt. Diese Verhältnisse werden allerdings durch die Gegenwart oder Abwesenheit der Luft, wie in den Gasuhren einigermaassen modificirt; doch ist die Verwendung der Chlormagnesiumlösung als Gasuhrenfüllmasse von vornherein nicht als gefahrlos zu bezeichnen und ist bei allenfallsigen Versuchen Vorsicht anzurathen. (D. Ind.-Ztg. 1877. 446.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

N°. 10. **Chemisches** 6. März 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. v. Bezold, Die *Theorie der stationären Strömung* unter ganz allgemeinen Gesichtspunkten betrachtet. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 12.)

E. Ketteler, Zur Theorie der *longitudinal-elliptischen Schwingungen im incompressibeln Aether.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 83.)

E. Riecke, Einige Beobachtungen an dem *Radiometer von Crookes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 142.)

F. Auerbach, *Bestimmung der Resonanztöne der Mundhöhle* durch Percussion. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 152.)

F. Auerbach, Ueber die *Tonhöhe einer Stimmgabel in einer incompressibeln Flüssigkeit.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 157.)

J. J. Mackenzie und **E. L. Nichols,** Ueber die *Volumvermehrung der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 134.)

W. Beetz, Der *Universalcompensator.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 1.)

W. Beetz, Ueber die *elektromotorische Kraft und den inneren Widerstand einiger Thermosäulen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 4.)

E. Riecke, Ueber einen *Tangentenmultiplicator* u. über die *elektromotorische Kraft des Grove'schen Elementes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 36.)

Recknagel, Apparat zur Bestimmung *des spec. Gew. des Leuchtgases*; nach der bereits früher (1877. 737) beschriebenen Methode. (Pol. J. **227.** 82.)

2. Allgemeine Chemie.

P. Schützenberger, Vorläufige Mittheilung über die *Verbrennung der Gase.* Ein Gemenge von 950 Vol. Sauerstoff und 100 Vol. Wasserstoff wurde in einem Bunsen'schen Eudiometer von 80 cm Länge durch den elektrischen Funken entzündet und detonirte hierbei. Die Verbrennung ist vollständig, wenn die Säule des Gasgemenges nicht allzu lang ist. Wenn man die Grenze der vollständigen Verbrennung überschreitet, so springt das Verhältniss der Verbrennung rasch auf $^1/_2$, $^1/_3$ und dann $^1/_5$ des brennbaren Gemenges. Versuche über die Grenze der totalen Verbrennung zeigen, dass die Erscheinung sich in zwei oder drei scharf begrenzten Zeitabschnitten wiederholt. Das Quecksilber sinkt, erhebt sich dann wieder und in dem Augenblicke, wo man glaubt, dass es stehen bleiben wird, beginnt eine neue rasche Bewegung, welche sich in engen Röhren nicht selten aus zwei Einzelbewegungen zusammensetzt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29.** 1.)

Berthelot, Ueber einige *Schmelzpunkte.* 1. *Krystallisirte Phosphorsäure,* PO_3H_3, schmilzt bei +41,75°; die geschmolzene Masse bleibt bis 38° flüssig und im Momente der Erstarrung steigt das Thermometer wieder bis 40,5°. Die geringste Spur von Wasser genügt, um den Schmelzpunkt bedeutend zu erniedrigen. — 2. *Salpetersäuremonhydrat* schmilzt bei —47°; doch ist diese Temperatur wahrscheinlich zu niedrig wegen der Gegenwart von

etwas Wasser. Die Erstarrung wurde durch feste Kohlensäure, gemischt mit Aether, bewirkt. — 3. *Chloroform* schmilzt in derselben Kältemischung bei —70°. Diese Temperaturen wurden mit Ausnahme der ersten durch ein kleines Luftthermometer bestimmt, dessen Dimensionen nicht grösser sind als die eines gewöhnlichen Quecksilberthermometers. Es eignet sich ganz besonders zur Bestimmung sehr niedriger wie auch sehr hoher Temperaturen. Um die Angaben desselben ganz genau zu machen, genügt es, unmittelbar vor der Ausführung des betreffenden Versuches zwei feste Punkte, z. B. 0° und 100° zu bestimmen, wodurch man von dem atmosphärischen Drucke, wenn sich derselbe während des Versuches nicht ändert, unabhängig wird. Mit Hülfe dieser festen Punkte berechnet man den Werth eines Theilstriches der Scala. Beiläufig erwähnt Vf., dass er mittels dieses Instrumentes den Siedepunkt der Kohlensäure gleich —78,2° gefunden hat, während REGNAULT 77,9° angiebt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 3.)

C. v. Than, Ueber die *Verbrennungswärme des Knallgases*. Vf. giebt, seine früheren Angaben (1877. 465) berichtigend an, dass bei der Verbrennung von 1 ccm Knallgas in geschlossenem Gefässe 2,02216 Grammwärmeeinheiten entwickelt werden, wonach 1 g Wasserstoff unter den genannten Bedingungen 33,964 Grammwärmeeinheiten giebt. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2141.)

Berthelot, Ueber *Flüssigkeiten in alten Glasgefässen*. Das Interesse, welches durch die Analyse eines in einem alten Glasgefässe eingeschlossenen Weines geweckt worden ist (1877. 458), hat noch mehrere Untersuchungen dieser Art veranlasst. Vf. erhielt zwei derartige Gefässe, das eine aus dem Museum des Louvre, das andere aus dem Departement-Museum von Rouen. Letzteres stammte entweder aus der Renaissancezeit oder aus dem Mittelalter. Die Untersuchung ergab in beiden Fällen nur gewöhnliches Wasser, welches einige Mineralbestandtheile, offenbar aus dem Glase gelöst, enthielt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 6.)

Berthelot, Ueber die *Neutralisationswärme der Ueberchlorsäure*. Eine Lösung der Ueberchlorsäure in viel Wasser giebt bei ihrer Einwirkung auf Basen in verdünnter wässeriger Lösung, wenn das entstandene Salz gleichfalls gelöst bleibt, ungefähr dieselbe Wärmeentwickelung, welche durch Verbindung von Chlorwasserstoff mit den gleichen Basen unter denselben Verdünnungsverhältnissen eintritt. Z. B. bei 15°

ClO_3H verdünnt (100,5 g) + BaO verdünnt (76,5 g) . . +13,8 Cal.

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 4.)

3. Anorganische Chemie.

A. Horstmann, Ueber die *relative Verwandtschaft des Sauerstoffes zu Wasserstoff und Kohlenoxyd*. (Ann. Chem. **190**. 228; C.-Bl. 1877. 771.)

Berthelot, Ueber die *Stabilität des Ozons*. Vf. hat einige Versuche ausgeführt, um die Stabilität des Ozons zu bestimmen. Er füllte mehrere Glasballons von 260 ccm Inhalt mit Sauerstoff, der durch elektrische Entladung ozonisirt war und liess dieselben bei 12° stehen. Der ursprüngliche Titer betrug 2,2 p. c. Ozon. Nach 24 Stunden war er auf 2,1, nach 5 Tagen auf 1,2, nach 14 Tagen auf 0,4 gesunken und nach 16 Tagen war kaum noch eine wahrnehmbare Spur vorhanden. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Ozon freiwillig zersetzt, ist um so grösser, je reicher das Gas daran ist, woraus sich die Schwierigkeit erklärt, den Sauerstoff über eine gewisse Grenze hinaus zu ozonisiren. Es folgt aus diesen Beobachtungen ferner, dass das Ozon keine bestimmte Dissociationsspannung hat, was mit seiner endothermischen Bildung im Einklange steht. Die obigen Versuche wurden mit vollkommen trocknem Ozon ausgeführt, doch zeigte eine andere Versuchsreihe, dass durch Wasser die Zersetzung nicht beschleunigt wird. Man hat das Ozon oft mit einem Gase verglichen, dessen Partikeln mit negativer Elektricität geladen sind. Versuche über den äquivalenten Einfluss der beiden Elektricitäten auf die Bildung des Ozons (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 447) sind dieser Hypothese nicht günstig. Verf. citirt davon den folgenden. Mit trocknem Ozon wurden zu gleicher Zeit zwei Ballons von gleicher Capacität gefüllt. Der eine bestand aus Glas und wurde auf eine isolirende Unterlage gesetzt, der andere aus Platin wurde in Wasser getaucht. Nach 24 Stunden war der Titer des Ozons im Glasballon von 13 auf 12, im Platinballon von 14 auf 13 gesunken. Dieses Resultat spricht nicht dafür, dass bei der Desozonisirung etwas einer elektrischen Entladung Aehnliches stattfindet. (C. r. **86**. 76.)

Boillot, *Einwirkung niedriger Temperatur auf ein Gemenge von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure*. Die Entdeckung der Ueberschwefelsäure erinnert den Verf. an einen Versuch, den er vor etwa 2 Jahren ausgeführt und im Moniteur universel vom 10. Apr. 1876 veröffentlicht hat. Das Ende dieses Artikels lautet: „Eine nicht weniger beachtenswerthe Thatsache bezüglich des Wasserstoffsuperoxydes ist die, dass es bei einigen Graden unter Null gelatinös wird und eine solche Consistenz annimmt, dass man das Gefäss, worin es sich befindet, umkehren kann. In diesem Falle bleiben die Sauerstoffbläschen in der Masse eingeschlossen und von Zeit zu Zeit wird der Glasstöpsel der Flasche, in welcher die Sub-

stanz enthalten ist, durch die Spannung des entwickelten Gases hinausgeschleudert. Zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Ozon giebt es noch zahlreiche nicht aufgeklärte Beziehungen, welche jedenfalls der Beachtung werth sind." Wahrscheinlich ist bei diesem Versuche eine der Bedingungen, welche zur Bildung von Ueberschwefelsäure aus Wasserstoffsuperoxyd und conc. Schwefelsäure führen, realisirt gewesen. (C. r. **86**. 123.)

Ph. Zöller und **E. A. Grete**, Ueber *Ammoniumnitritbildung*. Bei dem hohen Interesse, welches sich an die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak bei der Verbrennung von Wasserstoff in Luft knüpft, haben die Vff. die Erscheinung von Neuem studirt u. aus ihren mit riguröser Genauigkeit ausgeführten Versuchen ergiebt sich, dass immer, wenn vollkommen gereinigtes Wasserstoffgas in ebenfalls vollkommen reiner Luft verbrennt, deutlich nachweisbare, wenn auch geringe Mengen von Ammoniumnitrit entstehen. (Ber. Chem. Ges. 10. 2144.)

J. W. Mallet, Ueber die *Flüchtigkeit von Barium, Strontium und Calcium*. (Ann. Chem. **190**. 62; C.-Bl. 1876. 674.)

Em. Guimet, Untersuchungen über die *Ultramarine*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 99; C.-Bl. 1878. 85.)

B. W. Gerland, Ueber die *Sulphate des Vanadtetroxydes*. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2109.)

E. Erlenmeyer, Studium über *phosphorsaure Salze*. Wie wir von der zweiatomigen einbasischen Kohlensäure zwei Reihen von Salzen kennen, so wissen wir, dass die dreiatomige zweibasische Phosphorsäure drei Reihen von Salzen zu bilden im Stande ist:

Mono-	Di-	Trimetallphosphat
$(PO_4H_3)Me$	$(PO_4H)Me_2$	$(PO_4)Me_3$.

Mit Basen, deren Metall einwerthig ist, tritt zur Bildung der drei Salze immer nur 1 Mol. Phosphorsäure, und zwar mit 1, 2 resp. 3 Mol. der Basis in Reaction. Ist das Metall oder Radical der Basis ein zweiwerthiges, so müssen zur Bildung der Mono- und der Trimetallphosphate 2 Mol. Phosphorsäure mit 1 resp. 3 Mol. Basis in Wechselwirkung treten; das Dimetallphosphat kann aber aus 1 Mol. Phosphorsäure und 1 Mol. Basis entstehen. Bei dreiwerthigen Metallen sind zur Bildung der beiden ersten Reihen 3 Mol. Phosphorsäure nöthig u. zwar auf 1 Mol. resp. auf 2 Mol. der Basis; für die dritte Reihe bedarf 1 Mol. Basis nur 1 Mol. Phosphorsäure. Wenn die Basis viersäurig ist, so sind für die erste und dritte Reihe 4 Mol. Phosphorsäure erforderlich und zwar für die erste auf 1 Mol., für die dritte auf 3 Mol. Basis. Die zweite Reihe kann aus 2 Mol. Phosphorsäure und 1 Mol. Basis gebildet werden. Für sechssäurige Basen bedarf man auf 1 Mol. derselben zur Bildung der ersten Salzreihe 6, zur Bildung der zweiten 3 und zur Bildung der dritten 2 Mol. Phosphorsäure. Man sieht hieraus, dass zur Erzeugung der kleinst möglichen Moleküle von einfachen Phosphaten mehrsäuriger Basen meist mehrere Moleküle Phosphorsäure erforderlich sind. Wenn man nun in Betracht zieht, dass die aus 1 Mol. Phosphorsäure gebildeten Salze einer Reihe unter dem Einflusse von Säuren oder Basen, ja sogar schon von Wasser, in solche von einer anderen Reihe übergeführt werden können, so lässt sich erwarten, dass bei Phosphaten, welche aus mehreren Molekülen Phosphorsäure (mit mehrsäurigen Basen) entstanden sind, die Ueberführung aus einer in eine andere Reihe nur partiell von Statten gehen kann, so dass *combinirte* Salze entstehen, welche gleichzeitig zwei verschiedenen Reihen angehören. Ja es scheint, man darf die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass Salze gebildet werden können, deren einzelne Moleküle gleichzeitig aus Mono-, Di- und Trimetallphosphat bestehen. So kann man sich z. B. ein Manganophosphat denken, dessen Moleküle aus Mono-, Di- und Trimanganophosphat zusammengesetzt wären:

$$\left.\begin{matrix} H_3PO_4 \\ HPO_4 \end{matrix}\right\rangle Mn_2 \qquad \left.\begin{matrix} HPO_4 \\ PO_4 \end{matrix}\right\langle Mn_3$$

Bei der Untersuchung der einfachen Mangano-, Aluminium- u. Ferriphosphate, welche der Verf. in Gemeinschaft mit Otto Heinrich ausgeführt hat, hat sich gezeigt, dass unter gewissen Umständen in der That solche combinirte Salze und zwar einerseits Mono-Di-, andererseits Di-Trimetallphosphate entstehen können. In der folgenden Mittheilung giebt Verf. die Resultate der Untersuchung der Manganophosphate und behält sich vor, in weiteren Abhandlungen zunächst noch über die Aluminium-, Ferri-, Ferro-, Calcium- und Magnesiumphosphate Mittheilung zu machen. (Ann. Chem. **190**. 189.)

E. Erlenmeyer und **O. Heinrich**, Ueber *Manganophosphate*. Monomanganophosphat, $Mn_3(PO_4H_3)_4 + 4H_2O$, verliert bei 100° Wasser und Phosphorsäure, zerfliesst an feuchter Luft unter Abscheidung von Krystallen des Dimanganophosphates. Ditrimanganophosphat, $(Mn_3)_5(PO_4)_4(PO_4H)_4 + 8H_2O$. Dimanganophosphat, $Mn_3(PO_4H)_2 + 6H_2O$. Trimanganophosphat, $(Mn_3)_2(PO_4)_4 + 14H_2O$. (Ann. Chem. **190**. 191.)

4. Organische Chemie.

Berthelot, Ueber die *Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Chloroform.* Nach Versuchen von Dumas wird hierbei das Chloroform unter Entstehung von ameisensaurem Kalium und Chlorkalium zersetzt: $C_2HCl_3 + 4(KO,HO) = C_2HKO_4 + 3KCl + 4HO$. Vf. hoffte diese Reaction zur Messung der Bildungswärme des Chloroforms benutzen zu können, doch gelang dies nicht, weil die Reaction nicht so glatt verläuft, wie die Gleichung angiebt. Vf. hält es nicht für überflüssig, seine Beobachtungen hierüber mitzutheilen. Bei Anwendung von festem Kali, welches zuerst versucht wurde, traten beim Erwärmen immer braune Substanzen auf. Auch eine alkoholische Lösung von Kali färbte sich durch harzige Substanzen gelb. Am glattesten verlief die Reaction, als man eine gesättigte wässerige Kalilösung anwandte und diese im Momente des Gebrauches mit Alkohol verdünnte. Das Chloroform kann entweder vorher in absolutem Alkohol gelöst und dann mit der Kalilauge gemischt oder auch direct in letztere gebracht werden. In beiden Fällen ist die Wirkung regelmässig, auch wenn man das Gemenge nicht erwärmt. Bei diesen Versuchen wurde das Chloroform gewogen, ebenso auch die wässerige gesättigte Kalilauge, deren Alkaligehalt man daraus genau berechnete. Nach beendigter Reaction wurde die Flüssigkeit titrirt; der Titerverlust entsprach dem gesättigten Antheile; endlich bestimmte man auch das Chlor, welches in dem Chlorkalium enthalten war, indem man es als Chlorsilber niederschlug. Folgende Resultate wurden erhalten. 1. Chloroform = 1,067 g, gelöst in Alkohol und dann mit der Kalilösung vermischt. Letztere enthielt vor der Reaction 4,23 g KO, nach derselben 3,00 g. Die neutralisirte Menge beträgt demnach 1,23 g, während die Theorie 1,678 g verlangt. Hiernach hat 1 Aeq. Chloroform 2,93 Aeq. Kali gebraucht, während nach der Theorie 4 Aeq. nöthig sind. Das Chlor im Chlorkalium betrug 0,774 g = 2,44 Aeq. statt 0,925 g = 3 Aeq. — 2. Bei einem anderen Versuche wurde das gewogene Chloroform direct in die Kalilösung gebracht und nicht erwärmt. Für 1 Aeq. Chloroform waren 3,2 Aeq. statt 4 Aeq. Kali neutralisirt und das Chlor im Chlorkalium betrug 2,58 statt 3 Aeq. — Bei allen diesen Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass weder Chloroform unzersetzt blieb noch eine andere flüchtige Verbindung, welche durch Wasser fällbar gewesen wäre oder durch Destillation hätte abgeschieden werden können, entstand. Auch liess sich durch den Geruch weder Chloroform noch eine analoge Substanz erkennen. Da nahezu 3 Aeq. Kali neutralisirt wurden, so könnte man an die Entstehung des dreibasischen Ameisenäthers von Kay denken, in welchem 1 Aeq. Ameisensäure gebunden ist; wenn dies der Fall wäre, so müsste sich sämmtliches Chlor im Chlorkalium wiederfinden, was nicht der Fall war. Daher wird sich wahrscheinlich irgend eine eigenthümliche Chlorverbindung bilden, deren Auffindung noch weitere Versuche verlangt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 4.)

J. R. Crow, *Derivate des Allylketons.* Dasselbe wurde nach Zeidler's Methode dargestellt, mit einem gleichen Volum Aether vermischt und in einen durch kaltes Wasser abgekühlten Ballon gebracht, welcher das doppelte Volum Wasser enthielt. Der Ballon wurde hierauf mit einem Rückflusskühler verbunden und allmälig überschüssiges Natrium hinzugefügt; dann schied man die ätherische Lösung ab, trocknete sie vollkommen mit kohlensaurem Kalium und destillirte. Nachdem der Aether übergegangen war, stieg der Siedepunkt auf 135—140°. Nach wiederholter Fractionirung erhielt man eine bei 138—139° siedende Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O$; spec. Gew. 1,842 bei 16,2°. Dieselbe scheint ein secundärer mit dem Allylalkohol homologer Alkohol zu sein. Das Acetat wurde als eine farblose, bei 147—149° siedende Flüssigkeit erhalten. Ein Dibromid entstand durch Einwirkung von Jod und stellte eine hellbraune, dicke, nicht krystallisirte Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{12}Br_2O$ dar. (Chem. N. **36**. 264.)

E. Fischer, Ueber einige *Verbindungen der Aminbasen mit Ferrocyanwasserstoffsäure.* Von den Verbindungen dieser Säure mit den einfacheren Aminen der Fett- und Benzolreihe sind bis jetzt nur die leicht löslichen neutralen Salze des Anilins und Tetramethylammoniumhydroxyds bekannt (vgl. Barth 1875. 739). Vf. fand, dass aus stark sauren Lösungen von Anilinsalzen mit Ferrocyankalium bei starker Concentration und bedeutendem Ueberschusse an freier Säure ein saures Anilinferrocyanid, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und beim Erkalten daraus auskrystallisirt, abgeschieden wird. Unter denselben Bedingungen wird das Dimethyl- oder Diäthylanilin auch aus seiner verdünnten wässerigen Lösung als Ferrocyanid gefällt; in der Mitte zwischen beiden steht in Bezug auf Löslichkeit die entsprechende Verbindung des Monomethylanilins. Denselben Unterschied zeigen in mehr oder weniger starkem Grade alle einfacheren primären, secundären und tertiären Amine der aromatischen Reihe und man wird diese Eigenschaft zuweilen mit Vortheil zur Trennung derselben, insbesondere zur Entfernung der primären Basen benutzen können. Aehnlich ist das Verhalten aller bisher untersuchten sogenannten Ammoniumverbindungen der Benzol- und Fettreihe, welche aus der stark sauren Lösung der Jodide, Chloride oder Sulphate durch Ferrocyankalium ebenfalls als saure Ferrocyanide der Ammoniumhydroxyde ausgefällt werden. Vf. hat die entsprechenden Salze des Tetramethylammoniumjodides und

Dimethyläthylphenylammoniumhydroxydes dargestellt. Endlich zeigen sich dieselben Unterschiede auch bei den verschiedenen Hydrazinbasen. Während das Phenylhydrazin auch aus sehr concentrirter saurer Lösung durch Ferrocyankalium nicht gefällt wird, bilden die secundären Basen, das Methyl- und Aethylphenylhydrazin und besonders auch das Diäthylphenylazoniumbromid schwer lösliche saure Ferrocyanide. (Ann. Chem. **190**. 184.)

Friedel und **Crafts**, Ueber die *Einwirkung von Chlorcyan auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium*. Die Vff. haben hierbei eine lebhafte Chlorwasserstoffentwickelung und die Entstehung von Producten beobachtet, von denen ein Theil bei 190° (Sdp. des Benzonitrils), ein anderer Theil höher siedet. Als man diese Reactionsproducte mit Kali erhitzte, trat eine länger andauernde Entwickelung von Ammoniak ein. Das Product dieser Reaction wurde mit Schwefelsäure gesättigt und mit Aether geschüttelt, worauf man nach Abdampfung des Aethers ein Gemisch organischer Säuren erhielt. Durch Destillation derselben mit Wasser erhielt man einerseits Benzoësäure und andererseits nicht flüchtige Säuren, unter denen hauptsächlich Phtalsäure war. Die Reaction zwischen Chlorcyan und Benzol lässt sich durch die Gleichung $CNCl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5CN$ ausdrücken und lässt sich auch auf andere Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe ausdehnen. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] **29**. 2.)

Friedel und **Crafts**, Ueber die *Einwirkung feuchter Luft auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium*. Es gelang unter diesen Umständen mit dem Benzol eine gewisse Menge Sauerstoff zu verbinden, wodurch *Phenol* und andere sauerstoffhaltige Derivate erhalten wurden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 99.)

G. Heinzelmann, Ueber einige *Derivate der Metadisulphobenzolsäure*: α-Nitrodisulphobenzolsäure und Salze; Diazoverbindungen der α-Amidodisulphobenzolsäure; β-Amidodisulphobenzolsäure und Salze; β-Bromdisulphobenzolsäure. (Ann. Chem. **190**. 222.)

S. Gabriel und **A. Michael**, Ueber die *Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride*. 3. Mitth. (Forts. von 1877. 741.) I. *Derivate der Phtalylessigsäure*. 6. *Einwirkung von trocknem Brom*. Hierbei entsteht *Phtalylmonobromessigs.*, $C_6H_4(CO)_2CBr-COOH$: Lange flache glänzende Nadeln, Schmelzp. 232—235° (uncorr.), zersetzt sich bei Behandlung mit Alkalien unter Abgabe von Bromwasserstoff, ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, wobei gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird und neben einer kleinen Menge unlöslichen Harzes ein sehr wasserlösliches, wenig krystallinisches Product auftritt. — 7. *Reductionsproducte von Derivaten der Phtalylessigsäure*. Von den a. a. O. unter 5. erwähnten beiden Isomeren $C_{10}H_8O_4$ entsteht, wie sich jetzt gezeigt hat, bei der Reduction direct nur der einbasische Körper (Schmelzp. 150°), während der zweibasische erst beim Eindampfen der alkoholischen Lauge durch Einwirkung der Hitze entsteht. Die Vff. hatten ferner angenommen, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoylessigcarbonsäure zunächst Benzhydrylessigcarbonsäure gebildet wird nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-CH_2COOH\\COOH\end{matrix} + H_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH.OH-CH_2-COOH\\COOH\end{matrix}.$$

Indess konnte eine Säure von dieser Zusammensetzung in freiem Zustande nicht dargestellt werden, wohl aber Salze derselben:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH.OH.CH_2.COOAg\\COOAg\end{matrix} \text{ und } C_6H_4\begin{matrix}CH.OH.CH_2.COOba\\COOba\end{matrix} + 1\text{ aq.}$$

Letzteres verliert bei 100° getrocknet ungefähr ½ Mol. Wasser; bei 220—240° geht der Rest des Wassers und dann noch ein weiteres Molekül H_2O aus dem Moleküle des Salzes selbst weg, so dass ein Salz der Säure $C_{10}H_8O_4$ hinterbleibt. Aus diesem wird durch Salzsäure die schwer lösliche zweibasische Säure $C_{10}H_8O_4$ abgeschieden, welche bei 173—175° schmilzt, dann einmal geschmolzen den Schmelzp. 150—151° annimmt und in die andere isomere Säure übergeht. Das weitere Verhalten dieser Körper führt die Vff. zu der Annahme, dass die schwer lösliche Säure *(o)-Zimmtcarbonsäure*, $C_6H_4\begin{matrix}CH-CH-COOH\\COOH\end{matrix}$, ist. Dieselbe nimmt zwei Atome Brom in der Seitenkette auf und giebt Zimmtcarbonsäuredibromür, $C_6H_4\begin{matrix}CH.Br-CHBr-COOH\\COOH\end{matrix}$, und geht mit nascirendem Wasserstoff in *Hydrozimmtcarbonsäure*, $C_6H_4\begin{matrix}CH_2-CH_2.COOH\\COOH\end{matrix}$, über. Diese Resultate veranlassten die Vff. zu folgenden Versuchen. Acetophenoncarbonsäure wurde mit Natriumamalgam behandelt und man erhielt aus dem Reactionsproducte einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{matrix}CH-CH_2\\CO\end{matrix}O$.

Durch stärkere Reductionsmittel (rother Phosphor und Jodwasserstoffsäure) wurde aus der Acetophenoncarbonsäure *Aethylbenzoësäure*, $C_6H_4\begin{matrix}C_2H_5\\COOH\end{matrix}$, erhalten, welche auch aus Phta-

lylessigsäure unter denselben Bedingungen entstand, nur mit dem Unterschiede, dass dabei Kohlensäure auftrat.

II. *Derivate des Aethindiphtalyls.* 3. *Verhalten der (o)-Aethylenbenzoylcarbonsäure* gegen Hitze. Hierbei entsteht durch Austritt von 1 Mol. Wasser die Verbindung $C_{18}H_{12}O_5$, welche beim Erhitzen mit Ammoniak oder Kalilauge nach und nach wieder in die ursprüngliche Säure übergeht. — 4. *Verh. der (o)-Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Jodwasserstoffsäure.* Erhitzt man ein Gemenge beider mit amorphem Phosphor 4—5 Stund. lang auf 160°, so erhält man (o)-Aethylenbenzoylcarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\\ COOH \qquad\qquad HOOC\end{matrix}>C_6H_4$. — 5. *Verhalten derselben Säure gegen Brom.* Wird die Säure in viel Aether suspendirt und mit überschüssigem Brom behandelt, so entsteht *Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure*, $C_{18}H_{12}Br_2O_6$. — 6. *Verhalten der (o)-Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Natriumamalgam.* Wird die Säure in überschüssiger Kalilauge gelöst und mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man das lactidartige Anhydrid derselben: $C_6H_4<\begin{matrix}CH-CH_2-CH_2-CH\\ CO \qquad\qquad\quad O\end{matrix}>O<\begin{matrix}CH\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2199.)

E. Fischer, Ueber die *Hydrazinverbindungen.* 1. Abhandlung. (Ann. Chem. **190**. 67; C.-Bl. 1875. 451. 661; 1876. 116. 595. 805; 1877. 135. 628.)

Ch. Girard und **Caventou,** Ueber die *Einwirkung des Azoxybenzols auf primäre und secundäre Monoamine.* Bekanntlich bilden sich bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf chlorwasserstoffs. Anilin oder Toluidin mit überschüssiger Base und bei Gegenwart eines Eisensalzes oder metallischen Eisens Farbstoffe wie Violanilin, Rosanilin etc. Die Erzeugung der letzteren ist wahrscheinlich durch die Bildung von Azoxybenzol oder Azoxytoluol bedingt, welche hierbei als Zwischenglieder auftreten. Man kann annehmen, dass die Reaction in folgender Weise verläuft: $C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 = (C_6H_5)_2N_2O + H_2O$. Schon P. VON DECHEND und H. W. WICHELHAUS haben Violanilin durch Erhitzen von chlorwasserstoffsaurem Anilin mit Azoxybenzol erhalten: $C_6H_5NH_2.HCl + (C_6H_5)_2N_2O = (C_6H_5)_2N_3 + HCl + H_2O$. In ähnlicher Weise haben die Vff. aus Diphenylamin einen Farbstoff dargestellt, welcher die charakteristischen Eigenschaften des dreifach substituirten Violanilins besitzt:

$$2[(C_6H_5)_2HN,HCl] + (C_6H_5)_2N_2O = (C_6H_4C_6H_5)_2N_3 + NH_3HCl + H_2O.$$

Andererseits erhielten sie durch Einwirkung von Azoxybenzol auf das Chlorhydrat des flüssigen Toluidins ein Gemenge von Violanilin, Mauvanilin und Rosanilin. Sie hoffen durch Erhitzen eines der Azoxytoluole mit chlorwasserstoffs. Anilin Rosanilin zu erhalten:

$$C_6H_5NH_2.HCl + (C_7H_7)_2N_2O = (C_6H_5)(C_7H_7)_2N_3HCl + H_2O.$$

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 98.)

Ferd. Tiemann und **Leo Lewy,** Ueber *Resorcendialdehyd*, *Resorcylaldehyd* u. einige Abkömmlinge dieser Verbindungen. Unter dem Einflusse starker Alkalilösungen condensiren sich die dihydroxylirten Benzole mit den daraus durch die Chloroformreaction gebildeten Aldehyden im Allgemeinen weit leichter zu Farbstoffen als die einfacher zusammengesetzten Phenole mit ihren Aldehydabkömmlingen. Will man aus dihydroxylirten Benzolen irgend namhafte Ausbeuten bei der Chloroformreaction erhalten, so empfiehlt es sich daher, mit verdünnteren Lösungen als den gewöhnlich benutzten zu arbeiten, gleichwohl aber einen sehr erheblichen Ueberschuss von Alkali und Chloroform anzuwenden. Die Vff. erhielten aus Resorcin den Resorcendialdehyd, $C_6H_2(OH)_2(COH)_2$. Derselbe giebt durch Schmelzen mit Kaliumhydrat eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Säure, wahrscheinlich die *Resorcendicarbonsäure*, $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$. — Neben dem Resorcendialdehyd bildet sich noch ein zweiter Aldehyd, welchen die Vff. gleichfalls abgeschieden haben. Seine Formel ist $C_7H_6O_2$, woraus hervorgeht, dass er durch Eintritt von nur einer Aldehydgruppe in das Molekül des Resorcins entstanden ist. Die Vff. haben ihn deshalb Resorcylaldehyd genannt. Alle Versuche, ihn zu Resorcylsäure (Resorcylcarbonsäure) zu oxydiren, sind bis jetzt gescheitert. Dagegen gab er mit alkoholischem Kali und Jodäthyl erhitzt *Diäthylresorcylaldehyd*, welcher mit oxydirenden Agentien in *Diäthylresorcylsäure*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2(COOH)$, übergeht, und mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid gekocht eine Verbindung von der Formel $C_{11}H_8O_4$ giebt. Letztere Bildung ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass die Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Reaction bei dem Resorcylaldehyd in analoger Weise wie beim Salicylaldehyd verläuft, dass sie also zuerst eine diacetoxylirte Zimmtsäure bilde u. dass diese in einer zweiten Phase des Processes unter Austritt von Essigsäure in ein monoacetoxylirtes Cumarin,

$$C_{11}H_8O_4 = C_6H_3<\begin{matrix}OH_2H_3O\\ O\\ OH=OH-OO\end{matrix}>,$$

übergehe. Wird dieses Acetoxycumarin mit verdünnter Kalilauge gelinde erwärmt, so geht es in einen krystallinischen Körper über, welcher allem Anscheine nach Oxycumarin

ist. Mit den beiden zuletzt genannten Körpern stimmen das Acetumbelliferon und das Umbelliferon in ihren Eigenschaften vielfach überein. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2210.)

Friedel und **Crafts**, Ueber die *Einwirkung von Chloraluminium auf Naphtalin in der Wärme*. Hierbei bildet sich eine beträchtliche Menge Benzol und eines flüssigen Körpers, welcher *Anthracenhydrür* zu sein scheint. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 99.)

Th. Weyl, Beiträge zur Kenntniss *thierischer und pflanzlicher Eiweisskörper*. Erste Abhandlung. A. *Globuline*. I. *Thierische Globuline*: Vitellin, Myosin, Serumglobulin. II. *Pflanzliche Globuline*: Historisches und allgemeine Reactionen derselben, Pflanzen-Vitellin, krystallinisches Pflanzen-Vitellin, Vitellinkrystalle aus der Paranuss, Pflanzen-Myosin, Pflanzen-Caseïn. Als Resultate dieser Untersuchung stellt Vf. folgende zusammen: 1. Vitellin aus Eigelb coagulirt in ca. 10 p. c. NaCl-Lösung bei 75°. 2. Myosin aus Pferdefleisch coagulirt in derselben Lösung bei 55—60°. (Kühne.) 3. Serumglobulin, die einzige Globulinsubstanz des Blutserums, ist aus seiner neutralen Lösung in NaCl durch Sättigung mit NaCl nur unvollkommen fällbar. (Hammarsten.) Der Körper coagulirt in 10 p. c. NaCl bei 75°. 4. Die pflanzlichen Globuline zeigen die allgemeinen Reactionen der thierischen Globuline und der thierischen Eiweisskörper überhaupt. 5. Das Pflanzen-Vitellin stimmt in allen Reactionen mit dem Vitellin aus Eigelb überein. Es coagulirt bei 75° in 10 p. c. NaCl. 6. Die Proteïnkörner der Paranuss enthalten membranlose Krystalle aus Vitellin, welches alle Reactionen der in Nr. 1 und 5 genannten Körper zeigt. Die Membran der Krystalle bildet sich nur bei längerer Berührung mit Wasser. Sie ist eine Niederschlagsmembran. Die Vitellinkrystalle sind doppeltbrechend. Das Vitellin der Paranuss zeichnet sich durch seinen hohen N-Gehalt vor allen bisher bekannten Eiweissstoffen aus. 7. Das Pflanzen-Myosin, welches alle Reactionen des Myosins der quergestreiften Muskeln zeigt, coagulirt in 10 p. c. NaCl bei 55—60°. 8. Es giebt in frischen Pflanzensamen keine caseïnartigen Körper (Albuminate). Alle bisher als Pflanzen-Caseïn bezeichneten Stoffe sind Kunstproducte oder durch secundäre Processe in den Samen entstanden, welche mit der natürlichen Entwickelung der Pflanze nichts zu thun haben. 9. Bei Berührung mit Wasser, mit Säuren oder mit Alkalien gehen wahrscheinlich alle thierischen und pflanzlichen Globuline erst in Albuminate, später in coagulirte Eiweissstoffe über. (Ztschr. f. physiol. Chem. **1**. 72.)

H. Ritthausen, Ueber die *Zusammensetzung der Proteïnsubstanz der Bertholletia- (Para-) Nüsse*. (Pflüger's Arch. **16**. 301.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Weisbach, Ueber eine *recente Bildung von Kalkspath*. (Berg- und Hüttenm.-Ztng. 37. 37.)

Genth, *Neue Tellurerze*: Gediegen Tellur aus den Gruben Keystone und Mountain Lion im Magniola-Revier, Coloradoit (Tellurquecksilber), Calaverit aus der Grube Keystone, Tellurit (tellurige Säure), Magnolit und Ferrotellurit. (Pol. J. **227**. 98.)

C. Zincken, *Aphorismen über fossile Kohlen*. Forts. von 1877. 673. 4. Das Steinkohlenlager von Eregli in Kleinasien. (B.- u. Hüttenm.-Z. **37**. 29.)

K. Lissenko, Ueber *russisches und amerikanisches Kerosin und über die Beleuchtung mit schweren Mineralölen*. (Pol. J. **227**. 78.)

7. Analytische Chemie.

E. A. Grete, *Xanthogensaures Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff, Kupfer und Aetzalkalien* auch bei Gegenwart von Alkalicarbonaten. (Ann. Chem. **190**. 211; C.-Bl. 1876. 603.)

A. J. Preusse, *Bestimmung des Phosphors in Eisen, Stahl und Eisenerzen*. Zur Probe werden Bohrspäne oder auch kleine Stückchen im Gesammtgewichte von 3,5—5 g abgewogen und in einem Kolben von 400—500 ccm Inhalt durch Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. aufgelöst. Die Säure wird allmälig zugesetzt, um einen Verlust durch Ausstossen von salpetrigsauren Dämpfen zu vermeiden. Nach vollständiger Lösung, zuletzt unterstützt durch Erhitzen auf dem Dampfbade, giesst man die Lösung in eine Platinschale von 250 ccm Inhalt und erhitzt sie zuerst im Dampfbade, dann im Luftbade und schliesslich über der Lampe, bis keine rothen Dämpfe sich mehr entwickeln und bis aller gebundene Kohlenstoff zerstört ist. Nach der Abkühlung wird der Rückstand mit einem Spatel bequem herausgenommen und in eine Porzellanschale gebracht, etwa Zurückgebliebenes wird mit ein paar Tropfen Salzsäure nachgelöst. Der Inhalt der Porzellanschale wird dann mit 70 bis 80 ccm Salzsäure übergossen und im Dampfbade völlig gelöst, was in ungefähr 30 Min. erreicht wird. Die überschüssige Säure wird sodann verdampft, heisses Wasser zugesetzt, filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, darauf der Niederschlag unter Umrühren mit Salpetersäure wieder aufgelöst, wobei bis auf 60—70° C. erwärmt wird. Zur Ausfällung der Phosphorsäure wird nun molybdänsaures Ammoniak in solcher Menge zugesetzt, dass auf je einen Theil Phosphorsäure (nach Schätzung) 100 Theile des

Reactifs kommen. Je mehr salpetersaures Ammoniak die Lösung enthält, um so rascher erfolgt die Ausfällung der Phosphorsäure. Nach dem Fällen lässt man 6 Stunden absetzen bei einer Temperatur von ppr. 50° C., nach welcher Zeit sich der gelbe Niederschlag vollständig gesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar ist. Um sicher zu gehen, kann man 10 ccm herauspipettiren und nochmals mit molybdänsaurem Ammoniak untersuchen. War die Fällung vollständig, so filtrirt man ab. (Vf. hat schon nach 4 Stunden abfiltrirt, das Filtrat mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt und drei Tage lang stehen lassen. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich keine Spur von Niederschlag gebildet, es ist also sicher, dass 6 Stunden Absetzen bei sonst richtigem Verfahren lange genug ist. Der gelbe Niederschlag wird in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure neutralisirt, um die stets vorhandene Kieselsäure abzuscheiden. Man lässt dieselbe 4 Stunden lang absetzen, filtrirt aufs Neue und bestimmt dann die Phosphorsäure im Filtrate mit Chlormagnesium. Nachdem man den entstandenen Niederschlag ungefähr 15 Minuten lang hat absetzen lassen, fügt man Ammoniak hinzu und lässt 12 Stunden lang stehen. Die Phosphorsäure wird als pyrophosphors. Magnesia gewogen. Vergleichende Analysen haben nie mehr als 0,005 p. c. Differenz gezeigt. — Bei Eisenerzen muss die Probe sehr fein gepulvert werden. Man wägt 6—8 g davon ab und löst sie in heisser Salzsäure auf, dampft in einer Porcellanschale zur Trockene, nimmt wiederum mit Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, in Salpetersäure wieder aufgelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt, gerade so wie es für Eisen und Stahl angegeben wurde. (Metall. Review 1877; B.- u. Hüttenm. Z. **37**. 42.)

E. Baumann, Ueber die *Bestimmung der Schwefelsäure im Harne.* Das Vorkommen gepaarter Schwefelsäuren im Harne macht die bisher übliche Methode der Schwefelsäurebestimmung (Ausfällung des salzsauren Harnes mit Chlorbarium) unsicher. Keine jener Säuren wird bei einstündigem Erwärmen des mit verdünnter Essigsäure versetzten Harns zerlegt; sie werden dagegen sämmtlich gespalten, wenn sie in einer Lösung, die nur eine ganz geringe Menge Salzsäure enthält, einige Minuten erwärmt werden, oder einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben. Die in Form von Salzen im Harn enthaltene Schwefelsäure kann deshalb nur in essigsaurer Lösung ausgefällt werden. 25 oder 50 ccm Harn werden mit Essigsäure, einem gleichen Volumen Wasser und Chlorbarium im Ueberschusse versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, was nach $^1/_2$— $^3/_4$ Stunden der Fall ist. Der abfiltrirte Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit warmer verdünnter Salzsäure u. zuletzt wieder mit Wasser ausgewaschen; sein Gewicht ergiebt die Menge der in Form von Salzen im Harne enthaltenen Schwefels. Das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat wird noch mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt, bis der in einigen Minuten gebildete Niederschlag sich klar abgesetzt hat. Der zweite Niederschlag enthält neben schwefelsaurem Baryt braune harzige Substanzen, die nach dem Abfiltriren durch Waschen mit heissem Alkohol zum grössten Theile entfernt werden können; zuletzt wird der Niederschlag wieder mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Gewicht des zweiten Niederschlages von schwefelsaurem Baryt ergiebt die Menge der in dem Harne enthaltenen gepaarten Schwefelsäure. (Ztschr. für physiol. Chem. **1**. 70.)

E. Geissler, *Bestimmung der Säure in Oelen.* Man verdünnt das zu untersuchende Oel mit der doppelten bis dreifachen Menge Aether; eventuell löst man die festen Fette darin, sodann giebt man einen Tropfen alkoholische Rosolsäurelösung zu und titrirt nun mit alkoholischer Kalilauge unter Umschwenken. Der geringste Ueberschuss der letzteren färbt die Flüssigkeit schön roth. Es erfolgt hierbei nie eine Ausscheidung; ebenso wenig hat man nöthig, anhaltend zu schütteln wie beim Merz'schen Verfahren (1877. 329). Die alkoholische Kalilauge stellt man sich am besten so, dass 1 ccm = 1° Säure ist. Vf. hält die Gradbezeichnung nach Burstyn (1875. 665) für sehr gut, da dieselbe sehr einfach auszurechnen und für Jeden verständlich ist. (Pol. J. **227**. 92.)

8. Technische Chemie.

Winkler, Ueber den *Stand des Hüttenbetriebes in Laurion* nach Mittheilungen von **Nik. Manzavinos**. (B.- und Hüttenm.-Z. **37**. 38.)

A. de Hemptinne, *Apparat zur Concentration von Schwefelsäure* auf 66° B. (Pol. J. **227**. 74.)

M. E. Bichon, *Erzeugung von schwefels. Thonerde für Papierfabriken.* (Pol. J. **227**. 75.)

L. Pelatan, *Eisenhüttenmännisches aus England.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **37**. 21. 31.)

J. Dépierre, *Bunter Aetzfarbendruck auf küpenblauer Baumwolle.* (Pol. J. **227**. 96.)

E. Gottfriedsen, *Gerben von Leder mit Eisensalzen.* (Ind.-Bl. **15**. 42.)

Ueber die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse,

von

BERTHELOT.

FARADAY bemerkte zuerst, dass bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure ein Sauerstoffvolum erhalten wird, welches kleiner als die Hälfte des gleichzeitig entwickelten Wasserstoffvolums ist; er suchte dies durch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu erklären. Seitdem haben verschiedene andere Physiker bei dem Gebrauche des Voltameters die gleiche Beobachtung gemacht. Ein besonderes Interesse knüpfte sich daran, als das Auftreten von Ozon bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure constatirt war, und man hat sogar zwischen beiden Erscheinungen eine Relation festzustellen versucht.

Bald wurden das Ozon und das Wasserstoffsuperoxyd als zwei höhere Oxyde des Wasserstoffes betrachtet, eine Meinung, die sich, nachdem die wahre Natur des Ozons bekannt wurde, nicht mehr aufrecht erhalten liess. Bald schrieb man die vermeintliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd der Reaction des Ozons auf das Wasser zu, doch wurde auch diese Ansicht durch directe Versuche nicht bestätigt.

Die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd kann durch folgende Reactionen mit Sicherheit nachgewiesen werden:

1. Zersetzung von übermangansaurem Kali (BRODIE);
2. Bildung von Ueberchromsäure (BARRESWIL);
3. Fällung von Calciumsuperoxyd in Form seideglänzender Krystalle durch Kalkwasser bei schwach alkalischer Reaction der Flüssigkeit.

Nun hat Vf. gezeigt, dass trockner Sauerstoff, welcher 2 p. c. Ozon (durch elektrische Entladung erzeugt, enthielt, längere Zeit mit einigen Tropfen reinen oder durch Schwefelsäure angesäuerten Wassers zusammen bleiben kann, ja dass man das Wasser sogar in die Ozonisirungsröhre bringen und mehrere Stunden darin lassen kann, ohne dass sich eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd nachweisen lässt. Man kann dieses negative Resultat, welches übrigens auch schon frühere Beobachtungen ergeben hatten, nicht durch eine rasche Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydes durch das überschüssige Ozon erklären, da beide Körper mehrere Stunden lang neben einander existiren können.

Endlich hat man jenes Sauerstoffdeficit dadurch zu erklären versucht, dass man am negativen Pole die Entwickelung von gewöhnlichem Ozon und am positiven die von Antozon annahm; letzteres sollte die Eigenschaft haben, sich alsbald mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu verbinden. Die volumetrischen Verhältnisse zwischen gewöhnlichem Sauerstoffe und Ozon sind dieser Hypothese wenig günstig, nach welcher das Ozon und das Antozon eine um die Hälfte geringere Dichte haben müssten als der durch ihre Verbindung entstehende Sauerstoff, während man bekanntlich jetzt annimmt, dass das Ozon eine drei Mal so grosse Dichte hat als der Sauerstoff.

C. HOFFMANN hat übrigens gezeigt, dass der active Sauerstoff in dem elektrolytischen Ozon nur einen geringen Bruchtheil, nämlich $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ desjenigen activen Sauerstoffes beträgt, welcher in der in der Schwefelsäure gelösten oxydirenden Substanz enthalten ist. Letztere sieht er, wie seine Vorgänger, als identisch mit dem Wasserstoffsuperoxyde an.

Es besteht also zwischen dem in den beiden Substanzen enthaltenen Sauerstoffe nicht das Verhältniss der Gleichheit, welches diese Theorie zwischen Ozon und Antozon verlangt. 20 ccm Schwefelsäure (1,4 spec. Gew.) wurden in ein Gefäss gebracht und durch eine kleine eingesenkte Kühlschlange, in welcher kaltes Wasser

circulirte, abgekühlt. In dieses Gefäss tauchte die positive Elektrode, welche aus einem in eine Glasröhre eingeschmolzenen und am Ende daraus hervorragenden Platindrathe bestand. Nach Ablauf eines Tages betrug die Gesammtmenge des entwickelten Sauerstoffes 910 ccm gleich 1250 mg u. darin waren 2,2 mg activer Sauerstoff, also 6,6 mg Ozon enthalten. Die oxydirende Wirkung der sauren Flüssigkeit aber entsprach 44 mg activem Sauerstoffe, also dem 20 fachen. Bei einem anderen Versuche waren 1400 mg Sauerstoff entwickelt worden, welcher 0,9 mg Ozon enthielt, während in der Flüssigkeit 62 mg activer Sauerstoff nachgewiesen werden konnten. Das Verhältniss dieser drei Substanzen ist also ein sehr schwankendes.

Vf. erinnert ferner an die Versuche von MEIDINGER über voltametrische Messungen (1853), durch welche gezeigt wurde, dass das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen bis auf $^2/_3$ des theoretischen Werthes herabsinken könne u. dass dieses Minimum mit einer Schwefelsäure von 1,4 spec. Gew. erreicht wurde. MEIDINGER erklärt diese Abweichung ebenfalls durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Vf. fügt dem noch folgende neue Beobachtungen hinzu. Bei einem Versuche betrug im Anfange der Elektrolyse nach 10 Minuten H = 12,2, O = 3,6 statt 6,1 ccm. Nach einer Stunde wurde dasselbe Verhältniss beobachtet. Nachdem alles Gas gesammelt war, konnte man ein Sauerstoffdeficit von 21 mg constatiren: diese Menge wurde genau wiedergefunden, indem man die oxydirende Substanz, welche in der Flüssigkeit des positiven Poles gelöst war, bestimmte. Nach längerer Zeit aber nähert sich das Verhältniss beider Gase mehr und mehr dem normalen. Nach mehreren Stunden fand man 9,7 : 4,4 und nach noch längerer Zeit überstieg der Sauerstoffgehalt sogar die theoretische Menge, denn man fand 8,5 : 4,8 u. selbst 13,8 : 9. Dies erklärt sich daraus, dass die Flüssigkeit der Zersetzungszelle nach einiger Zeit freien Sauerstoff zu entwickeln beginnt.

Was nun die Natur dieser gelösten oxydirenden Substanz betrifft, so ist leicht zu constatiren, dass sie nicht, wie man bisher annahm, Wasserstoffsuperoxyd ist, denn sie bewirkt in den meisten Fällen gar nicht oder doch nur in sehr beschränktem Maasse die Reduction des übermangansauren Kalis, noch die Bildung von Ueberchromsäure oder von Calciumsuperoxyd; endlich erleidet sie eine viel raschere freiwillige Zersetzung. Bei des Vf's. Versuchen war sie nach 6 Wochen vollständig verschwunden, während ein gleichzeitiger Versuch für Wasserstoffsuperoxyd nur einen Verlust von 10 p. c. ergab.

Die oxydirende Substanz ist aber auch nicht als gelöstes Ozon zu betrachten. Denn sie oxydirt nicht die arsenige Säure; auch nimmt Luft, die damit geschüttelt wird, kein Gas, überhaupt keinen flüchtigen Körper auf, welcher auf Jodkalium zu wirken im Stande wäre. Umgekehrt nimmt Schwefelsäure von gleicher Concentration keine oxydirenden Eigenschaften an, wenn man einen Strom reinen oder ozonisirten Sauerstoffes durchleitet.

Endlich ist zu beachten, dass die oxydirende Substanz nur bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure auftritt. Mit einer Lösung, welche 66 p. c. Phosphorsäure (PO_8H_3) enthielt, entwickelte sich viel Ozon, aber die Flüssigkeit am positiven Pole hatte nur ein kaum wahrnehmbares Oxydationsvermögen angenommen (20 Mal geringer als bei Schwefelsäure). Mit conc. Lösungen von Kali oder Baryt bildet sich ebenfalls Ozon, aber keine oxydirende Substanz innerhalb der Lösung. Zur Bildung der letzteren ist also Schwefelsäure absolut nöthig*.

Dieser Umstand in Verbindung mit den Reactionen der Flüssigkeit, sowohl den positiven (Oxydation von Eisenvitriol, Zinnchlorür, schwefliger Säure, Jodkalium,

---

*Für die Bildung der Ueberschwefels. aus Wasserstoffsuperoxyd gilt dasselbe. Krystallisirte Phosphorsäure, PO_8H_3, der man einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, ändert weder ihren Titer noch ihre Eigenschaften. Ebensowenig wirksam erweist sich Essigsäure.

metallischem Quecksilber; Zersetzung durch Platin, durch Wärme, sowie durch die Zeit allein), als auch den negativen (keine Wirkung auf Permanganat, Kalkwasser, Chromsäure, arsenige Säure) scheint die Identität der bei der Elektrolyse auftretenden oxydirenden Substanz mit der Ueberschwefelsäure darzuthun.

Folgendes sind einige neue Beobachtungen über die Bildung dieser Säure. Die Menge derselben betrug niemals mehr, als 5 mg activen Sauerstoffes ($3^1/_2$ Vol. Gas) für 1 ccm Flüssigkeit entsprach, d. h. 55 mg S_2O_7 oder $^1/_{12}$ des Gewichtes der Schwefelsäure, worin sie gelöst ist. Es ist aber schwierig, diese Grenze zu erreichen. Ausser anderen Ursachen, welche ihre Bildung einschränken, lassen sich folgende angeben: 1. die Wirkung der Platinelektrode, durch deren Berührung sich nothwendig Sauerstoff entwickeln muss; 2. die freiwillige Zersetzung der Ueberschwefelsäure, welche langsam von Statten geht und nach einigen Wochen vollendet ist.

Flüssigkeiten, die reicher gewesen wären, als oben angegeben, konnten auf keine Weise erhalten werden, weder durch Abkühlung noch durch Anwendung von concentrirteren Säuren, z. B. $SO_4H,2HO$, SO_4H,HO, $SO_4H,^1/_2HO$. Bei der Elektrolyse der letzteren beiden Säuren wurde ausser Ueberschwefelsäure und Ozon auch noch eine kleine Menge von Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Diese entsprach bei Anwendung von SO_4H,HO $^1/_{10}$ des activen Sauerstoffes, der in der gleichzeitig gebildeten Ueberschwefelsäure enthalten war, und bei Anwendung von $SO_4H,^1/_2HO$ $^1/_{20}$. Das Wasserstoffsuperoxyd konnte durch seine drei bekannten charakteristischen Reactionen (Permanganat, Ueberchromsäure, Calciumsuperoxyd) nachgewiesen und durch das erstere Reagens direct bestimmt werden.

Man erkennt hieraus, dass die drei Körper: Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse zugleich auftreten können. Ihre absolute Menge aber ist immer gering und die relative schwankend wie bei secundären Reactionen überhaupt. Vf. hat untersucht, ob die Bildung des Ozons schon stattfindet, sobald überhaupt die elektromotorische Kraft der Säure stark genug ist, um das Wasser zu zersetzen. Er fand, dass in der That schon mit 3, ja selbst mit 2 Daniell'schen Elementen Ozon auftrat; doch müssen, wenn dies der Fall sein soll, die Elemente eine grosse Oberfläche und einen sehr geringen inneren Widerstand haben. Ist letzterer einigermaassen beträchtlich, so verschwindet das Ozon. Bei grossen Widerständen muss man mindestens 5—6 Daniell'sche Elemente anwenden.

Die Ueberschwefelsäure, das Wasserstoffsuperoxyd, sowie die eigenthümlichen Verbindungen, welche durch die Einwirkung beider auf das Platin entstehen, spielen bei der Polarisation der Elektroden eine bedeutende Rolle, denn die elektromotorische Kraft wird nicht nur zur Zersetzung des Wassers, sondern auch zur Erzeugung der genannten secundären Producte, welche unter Absorption von Wärme entstehen, verbraucht. Folgende Beziehungen bestehen zwischen den Umwandlungen von Ozon in Wasserstoffsuperoxyd, Ueberschwefelsäure und gewöhnlichen Sauerstoff, welche sämmtlich unter graduellem Verluste von Energie stattfinden.

1. Ozon kann in Wasserstoffsuperoxyd umgewandelt werden, wenn auch nicht direct, so doch unter Mitwirkung von Aether. Diese Reaction ist seit langer Zeit bekannt und Vf. hat sie mit trocknem Ozon und absolutem wasserfreien Aether bestätigt gefunden. Es bildet sich zuerst eine eigenthümliche Verbindung, ozonisirter Aether, welcher beim Schütteln mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd giebt. Diese Reactionen sind direct: ihr Endresultat ist eine Entwickelung von Wärme gleich +3,7 Cal. für HO_2.

2. Wasserstoffsuperoxyd kann in Ueberschwefelsäure umgewandelt werden durch conc. Schwefelsäure, wenn man jede Temperaturerhöhung vermeidet. Der unmittelbare Charakter der Reaction gestattet keinen Zweifel daran, dass sie exothermisch ist. Erwägt man ferner, dass sie nur mit SO_4H,HO und nicht mit $SO_4H,2HO$ eintritt, so lässt sich annehmen, dass die dabei entwickelte Wärmemenge kleiner ist

als die, welche der Umwandlung des ersten Hydrates in das zweite entspricht, also geringer als 1,5 Cal. Eine directe Messung konnte nicht ausgeführt werden.

3. Die Ueberschwefelsäure entwickelt in der Kälte langsam gewöhnlichen Sauerstoff, ohne eine bestimmte Dissociationsspannung zu zeigen, ein Verhalten, welches die Reactionen, die sich unter Entwickelung von Wärme vollziehen, charakterisirt.

Es findet daher ein successiver Energieverlust statt, wenn Ozon in Wasserstoffsuperoxyd, dieses in Ueberschwefelsäure und diese wiederum in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht. Die Summe der bei dieser Umwandlungsreihe verlorenen Energien muss gleich 14,8 Cal. sein, welche Menge bei der Bildung von Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoffe absorbirt wird, wozu die Mitwirkung einer fremden chemischen oder elektrischen Energie nöthig ist. (C. r. 86. 71.)

Kleine Mittheilungen.

Nickelblüthe-Vorkommen in Griechenland, von X. Landerer. Man hat in Laurion Nickelblüthe in einem Eisen und Mangan enthaltenden Thongesteine aufgefunden und es ist eine silberne Medaille als Preis für Denjenigen ausgesetzt, welcher das Muttermineral, aus welchem die Nickelblüthe entstanden ist, nachweist. (B.- u. Hüttenm.-Z. 37. 40.)

Zinkerze in Griechenland; von X. Landerer. Durch die Ausbeutung der schönen Zinkerze in Laurion (Kieselzinkerz, Zinkbaryt, blättriger, strahliger, erdiger und dichter Zinkspath) ist für die Zinkindustrie Europas, namentlich Deutschlands, Englands, Belgiens ein nicht zu unterschätzender Erzzuwachs gewonnen. Es wurden davon mehr als hundert verschiedene Sorten an die mineralogische Sammlung der Pariser Bergschule abgegeben. Auch in anderen Revieren in der Nähe derjenigen von Laurion kommen Galmeie vor, welche sich von den letzteren durch ihre Krystallform und andere Eigenschaften wesentlich unterscheiden. Die schönsten Krystalle wandern unbarmherzig mit in die mit Braunkohlen von Euböa, Coakes und Steinkohlen gespeisten Röstöfen. 1 Ton. Braunkohlen kostet 18—20 Drachmen, englische Steinkohlen 30—35 Drachmen. Die Erze werden zur Bestimmung ihres Zinkgehaltes mit Salzsäure aufgeschlossen, die Säure abgedampft, Kalk durch oxalsaures Ammoniak abgeschieden und das Zink mit Schwefelnatriumlösung maassanalytisch bestimmt. Man macht in einem Tage 10—12 solcher Analysen. 1 Ton. Galmei mit 4 p. c. Zinkoxyd kostet an Ort und Stelle 6 Frcs.; bei 10—12 p. c. Gehalt lohnt sich der Vertrieb der Erze nicht mehr. (B.- u. Hüttenm. Z. 37. 40.)

Die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maassanalyse, von J. Volhard. Vf. hat vor 3 Jahren (1874. 401) ein neues Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers beschrieben, welches sich auf das Verhalten der Schwefelcyanalkalisalze gegen Silberlösung gründet. Seitdem hat er dasselbe vielfach angewendet und auf das Sorgfältigste geprüft. Es hat sich herausgestellt, dass die verdünnten Rhodansalzlösungen bei Aufbewahrung in geschlossenen Gefässen ihren Titer Jahre lang unverändert beibehalten und dass von den das Silber häufiger oder seltener begleitenden Metallen nur Quecksilber und Palladium die Anwendung der neuen Methode verhindern. Inzwischen hat auch Lindemann (1877. 782) das Verfahren geprüft und durchaus bewährt gefunden. Vf. hat in der erwähnten Notiz ferner angegeben, dass sich mit dem neuen Verfahren die durch Silber aus saurer Lösung fällbaren Körper wie Chlor, Brom und Jod durch Rücktitrirung rasch und sicher bestimmen lassen, worüber auch von anderer Seite seitdem (Falck, Brügelmann, Drechsel) verschiedene Mittheilungen erfolgt sind, ohne dass jedoch die Bedingungen für Erzielung zuverlässiger Resultate genügend erörtert worden wären. Hierüber macht Vf. jetzt genauere Angaben und weist die Brauchbarkeit der Methode zu den genannten Zwecken nach. Ebenso dehnt er sie auch auf die Bestimmung des Zinns und des Kupfers, sowie zu annähernder Bestimmung des Quecksilbers aus. In Bezug auf die Einzelheiten ist auf das Original zu verweisen. Schliesslich benutzt er die mittels Silber titrirte Lösung des Rhodanammoniums auch dazu, um den *Oxydationswerth der verdünnten Permanganatlösung* zu bestimmen. Die Rhodanwasserstoffsäure wird durch Permanganat in saurer Lösung geradeauf in Schwefelsäure und Blausäure verwandelt: $SCHN + O_3 = SO_3 = CNH$. 1 ccm der Zehntelnormallösung nimmt also 4,8 mg Sauerstoff in Anspruch; man wendet daher zweckmässig eine Hundertnormallösung an. Die abgemessene Probe muss noch reichlich mit Wasser verdünnt werden, dann giebt man Schwefelsäure zu u. lässt die Permanganatlösung einfliessen. War hinreichend Wasser und Säure zugesetzt, so verschwindet die rothe Farbe des Permanganats bis zuletzt augenblicklich und die Flüssigkeit bleibt vollkommen farblos, bis sie plötzlich durch Uebermangansäure bleibend gefärbt erscheint. Die Resultate der Titerstellung stimmen bei wiederholten Versuchen bis auf $^1/_{10}$ eines Cubikcentimeters überein. Vor allen anderen

Körpern, welche sich zur Titerstellung der Permanganatlösung eignen, hat das Schwefelcyanammonium den grossen Vorzug, dass seine verdünnte Lösung titerbeständig ist. (Ann. Chem. 190. 1.)

Darstellung von Kaliumnitrit; nach Persoz. Mittels dieses bereits im J. 1862 (Ann. du Cons. des arts et métiers 1862. 353) angegebenen sehr einfachen Verfahrens zur Darstellung von salpetrigsaurem Kali, welches in Deutschland unbeachtet geblieben zu sein scheint, lassen sich ziemlich bedeutende Mengen des Salzes in einer einzigen Krystallisation erhalten. Man stellt zunächst durch vorsichtige Destillation von fein krystallinischem Kupferacetat metallisches Kupfer in höchst fein zertheiltem Zustande dar und mengt 2 Aeq. (besser noch einen kleinen Ueberschuss) von demselben mit 1 Aeq. Kaliumnitrat: (nach dem Vf. nimmt man 200 g von dem Kupferpulver auf 320 g Kalisalpeter). Zur Erzielung eines ganz gleichartigen Gemenges löst man den Salpeter in möglichst wenig heissem Wasser und fügt dann das Kupfer hinzu, welches Anfangs von der Lösung nur schwierig benetzt wird; ist die Masse gleichartig geworden, so dampft man sie in einer Porcellan- oder blankgescheuerten Eisenschale auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren, damit nicht Theile fortgeschleudert werden, zur vollständigen Trockne ein, worauf man vorsichtig weiter erhitzt, bis die Masse sich entzündet und pyrophorartig verglimmt. Sobald die Verbrennung, welche in einem Augenblicke geschieht, vorüber und damit die Reaction erfolgt ist, lässt man erkalten, laugt mit heissem Wasser aus, filtrirt rasch und lässt krystallisiren. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kupferpulver ist keine Spur von Nitrat zurückgeblieben und man erhält sogleich das krystallisirte Nitrit, welches man schmilzt und, da es sehr hygroskopisch ist, in erwärmte, gut verschliessbare Flaschen bringt. Sollte noch unzersetztes Salpetersäuresalz zugegen sein, so würde dies bei der Krystallisation sich ausscheiden, da es weit weniger löslich ist, als das Salpetrigsäuresalz. Das bei der Operation als Rückstand erhaltene Kupferoxyd ist nach tüchtigem Auswaschen zur Verwendung für die organische Analyse, namentlich zum Mengen mit der zu verbrennenden Substanz ganz besonders geeignet, indem es bei höchst feiner Zertheilung gleichzeitig sehr dicht und weit weniger hygroskopisch ist, als das durch Glühen von Kupfernitrat dargestellte Präparat. Es ist hervorzuheben, dass gewöhnliches, wenn auch noch so zertheiltes Kupfer den zum Gelingen der Operation erforderlichen Bedingungen nicht entsprechen würde, insofern man bei Anwendung desselben die zum Eintreten der Reaction erforderliche Temperatur so bedeutend steigern müsste, dass man mehr Aetzkali als Nitrit erhalten würde, während bei Anwendung des aus Acetat dargestellten Kupferpulvers die Reaction schon bei 200—250° C. erfolgt. (Allg. Chem.-Z. 1. 348.)

Verbessertes Verfahren der Darstellung des flüssigen Indigo-Carmins; von V. Joclet. Man mahle schönen, reinen Bengalindigo so fein als möglich, nehme auf 1 k Indigo 5 k weisse reine englische Schwefelsäure und bringe beides in einen starken steinernen Topf, welchen man in ein Wasserbad stellt. Man giebt den Indigo nach und nach zur Schwefelsäure, rührt gut um und erwärmt auf dem Wasserbade bei 36—40° R. Ist die Lösung vollkommen vor sich gegangen, so schütte man sie in ein hohes Fass in der Form eines Ständers mit einem Ablasshahn versehen, nehme auf je 1 k dieser Indigolösung 3 k schön rein krystallisirte Soda (1 Thl. in 10 Thln. Wasser gelöst) und giesse diese Sodalösung langsam und behutsam in das Fass zur Indigolösung, rühre dann diese Mischung während 12 Stunden öfters gut um und lasse schliesslich so lange stehen, bis der Gährungsprocess (d. h. die Entwickelung der Kohlensäure) gut vor sich gegangen ist. Hierauf giesse man die Flüssigkeit auf ein Filter von Wolle, fange das ablaufende sog. Blauwasser auf und man erhält so durch das in den Filtern Zurückbleibende den blauen Carmin, welchen man aus den Filtern herausnimmt und ihn in einen mit Seihboden versehenen Ständer, auf welchem eine wollene Decke ausgebreitet ist, bringt. Der Ständer hat unter dem Seihboden einen Ablasshahn, durch welchen von Zeit zu Zeit die durchdringende Flüssigkeit abgelassen wird. Man erhält so Indigo-Carmin zweiter Qualität. Die erste Qualität oder extrafeinen Carmin erhält man wie beschrieben, nur dass die Operation des Gährungsprocesses oder die Sättigung der Säure durch die Soda bei schönem hellen Wetter und in einem lau gewärmten Locale vorgenommen wird. Das auf dem Filter gebliebene Product ist reiner Indigopurpur und als solcher zu verwenden. (D. Färber-Z. 1877; Pol. Notizbl. 32. 379.)

Nitrobenzol in geistigen Getränken; von H. G. Debrunner. Vf. erhielt eine Quantität sog. echten Franzbranntwein zur Untersuchung, welcher stark nach bitteren Mandeln roch, ähnlich wie Kirschwasser. 250 ccm wurden im Wasserbade destillirt. Als der Weingeist bis zu Ende überdestillirt war, trübte sich der Rückstand, und derselbe stiess nun einen sehr starken Geruch nach bitteren Mandeln aus. In eine Flasche gegossen, mit Aether versetzt, geschüttelt und dann der Ruhe überlassen, bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches Oel, welches ein Gemisch von Nitrobenzol und Amylalkohol war. Die Anwesenheit des ersteren wurde auf mehrfache Weise dargethan. Mit weingeistiger Lösung mit Aetzkali erwärmt, hinterblieb ein dunkelbraunes Harz, welches sich nicht in Wasser, dagegen in Weingeist und Aether löste, aus welcher Lösung sich beim Verdunsten gelbe Krystalle anschossen (Zinin's Azoxybenzid). In wenig Weingeist gelöst und ein Stück Natrium zugesetzt, entstand ebenfalls eine dunkelbraune Masse. Mit einigen Tropfen Salzsäure, einigen feinen Eisenfeilspänen und Wasser in einer Proberöhre erwärmt, entstand Chloreisen und salzsaures Anilin; auf nunmehrigen Zusatz von Aetznatron

wurde das Anilin frei, welches in Aether aufgenommen, beim Verdunsten des Aethers ölig zurückblieb und auf Zusatz von Salzsäure und chlorsaurem Kali eine schöne blaue Farbe annahm. Diese Farbe ging allmälig in hellgrün über und verschwand dann ganz. (Z. d. allg. öst. Ap.-V. 1877. 531; Pol. Notizbl. **32**. 383.)

Vergleichung der morphiometrischen Methoden: nach J. Lynn. Vf. untersuchte vier aus gut renommirten Firmen stammende Opiumproben nach vier Methoden. Das Opium wurde bei 100°C. getrocknet, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand, und ergab den Procentgehalt an Morphium:

	1.	2.	3.	4.
Methode nach Proctor und Staples	11,22	13,62	9,14	12,69
„ „ Mohr	11,40	13,48	9,30	12,77
„ „ Hager und Jacobsen	11,68	13,86	9,46	12,98
„ „ Dragendorff und Mayer . . .	12,38	14,00	10,40	13,06

Von den drei gravimetrischen Methoden giebt die von Staples das reinste und am besten krystallisirte Morphium, das fast farblos ist und sich leicht sammeln lässt. Die Methode erfordert jedoch mehr Zeit als die von Mohr und Hager. Hager's Methode ist schnell und einfach, ist in vier bis sechs Stunden beendet, ihr Product ist fast ebenso rein als Mohr's; die Krystalle beider Methoden sind unvollkommen und gefärbt. Die Ausbeute ist bei Hager grösser als bei Staples, aber die Menge des wirklichen Morphiums ist nicht bedeutender. Bei den gravimetrischen Methoden krystallisirt das Morphium langsam und nicht in seiner ganzen Menge, und die volumetrische Methoda beweist, dass wägbare Mengen Morphium in den Mutterlaugen der gravimetrischen Processe zurückbleiben, so dass die volumetrische Methode den Vorzug verdient. (Amer. J. Pharm. [4] **6**. 358; Arch. Pharm. [3] **11**. 566.)

Technische Notizen.

Reinigung des Leuchtgases von Theernebeln, von H. Schwarz. Dies geht, wie jeder Techniker des Gasfaches weiss, in den Condensatoren und Scrubbern nur unvollkommen vor sich. Vf. macht nun den Vorschlag, die Centrifugalkraft dabei zu Hülfe zu nehmen. Wenn man Stärkemilch in der Centrifuge zum Absetzen bringt, indem die schwere Stärke von der Centrifugalkraft erfasst, sich weiter von der Rotationsaxe entfernt als das leichtere Wasser, so muss auch zwischen Theer und Gas eine Trennung eintreten, wenn man das Gemenge der Centrifugalkraft aussetzt. Verf. denkt sich eine Ventilatortrommel mit rasch rotirenden Flügeln von Siebgeflecht, in welche im Centrum der einen Stirnseite das rohe Gas eintritt. Es wird von den Flügeln erfasst, welche durch ihre Construction aus Drahtsieben die Hüllen der Theerbläschen zerreissen. Selbst ohne diese Nebenwirkung würden die Theerbläschen an die Wand geworfen werden, dort sich als flüssiger Theer ansammeln und durch einen Heber abfliessen. Würde man den Austritt des Gases nach der Peripherie verlegen, so würde die Saugkraft des Ventilators zu gross sein; wenn man den Ausgang direct dem Eintritte gegenüber legt, so würde gar kein Saugen stattfinden; wenn man daher in der zweiten Stirnfläche einen Querschlitz und über diesem einen durchbrochenen Schieber anbringt, so kann man durch Verstellung desselben mittels einer Manometerglocke automatisch das Saugen reguliren. (Pol. J. **226**. 306.)

Ueber die Darstellung des schmiedbaren Gusses; von P. von Tunner. Die Darstellung des schmiedbaren oder getemperten Gusses muss, nach der Ausstellung von Philadelphia zu urtheilen, in den Vereinigten Staaten eine bedeutende Ausdehnung haben; denn es waren etliche Fabriken vertreten, deren diesbezügliche Producte ganz schön aussahen. Insbesondere war es die Ausstellung von Auburn in Newyork, welcher nebst Sensen, Gabeln, Rechen u. dgl. auch einzelne mannigfaltig geformte Bestandtheile von Ackerbau-Maschinen exponirt und dadurch instructiv gemacht hat, dass diese aus getempertem Gusse bestehenden Bestandtheile einzelne, eigens gemachte Bruchflächen zeigten, aus denen zu ersehen war, dass die vorerst eingeleitete Entkohlung (durch Adouciren oder Tempern) zwar allenthalben durch die ganze Dicke durchgedrungen war, dass jedoch hinterher, durch Einsatz-Härtung an den Spitzen oder Kanten, welche bei dem Gebrauche der Maschine am meisten in Anspruch genommen werden, wieder mit Kohlenstoff in Verbindung gebracht wurden. Die durch Einsatz-Härtung wieder hart gemachte Kruste mag eine Dicke von 1 bis 2 mm oder $^1/_3$ bis $^2/_3$ Linie betragen haben.

Die internationalen Ausstellungen zeigten, dass die in der Eisenindustrie mehr vorgeschrittenen Länder allerorts die Darstellung des getemperten Gusses cultiviren. Es ist wahr, dass die aus schmiedbarem Gusse bestehenden Artikel nicht die Festigkeit besitzen wie die aus Stabeisen oder

aus Stahl hergestellten; allein bei richtiger Wahl des Roheisens und entsprechend durchgeführtem Processe sind erstere doch fester, zäher, als wenn sie aus unverändertem Gusseisen beständen, und sind zugleich bedeutend leichter, billiger zu produciren, als dies bei Verwendung von Schmiedeeisen oder Stahl möglich ist. Es bildet daher der schmiedbare Guss in sehr vielen Fällen, insbesondere bei kleineren Gegenständen von complicirter Gestalt, die aus Schmiedeeisen oder Stahl sehr schwer anzufertigen sind, und um so mehr, wenn diese in einer grösseren Anzahl geliefert werden sollen, für den Fabrikanten wie für den Consumenten ein sehr willkommenes Mittelglied zwischen Gusseisen und Stabeisen oder Stahl.

Wesentlich ist die richtige Wahl des dazu verwendeten Roheisens. Dasjenige Roheisen, welches im Frischherde oder Puddlingsofen ohne besondere Mühe und Sorgfalt in guten Stahl oder gutes Stabeisen verwandelt werden kann, also ein relativ reines Eisen ist, wird auch einen guten schmiedbaren Guss geben. Dabei ist nur ein Umstand noch im Auge zu behalten, nämlich, dass das Roheisen in einen solchen flüssigen Zustand gebracht werden muss, wie dies zur entsprechenden Ausfüllung der Gussform nothwendig ist. Vornehmlich wird daher ein lichtgraues Holzkohlen-Roheisen, aus reinen Erzen mit einer basischen Beschickung oder mit kaltem Winde erblasen, hierzu geeignet sein. Wenn das Umschmelzen des Roheisens in bedeckten Tiegeln vorgenommen wird, so wird dasselbe hierbei um so weniger verändert, kann um so hellgrauer gewählt, eingesetzt werden, und wird der gewünschte Zustand um so sicherer erlangt; daher diese Umschmelzmethode für kleinere Artikel sehr zu empfehlen ist. Für grössere Artikel wird jedoch der viel geringeren Kosten wegen das Umschmelzen meist in Cupolöfen vorgenommen.

Das Adouciren oder Tempern fordert eine helle Rothhitze, die je nach der Grösse der Gussartikel und dem Grade der Vollkommenheit in der Entkohlung meist 1 und 2, unter Umständen auch 8 bis 14 Tage unterhalten, und worauf für eine langsame Abkühlung gesorgt werden muss. Als entkohlendes Agens dient fein gepulvertes, möglichst hoch oxydirtes Eisenerz, also am besten Rotheisenstein oder Eisenglanz; oder in Ermangelung dessen kann auch mit Erfolg gerösteter Spath- oder Brauneisenstein oder Magneteisenstein verwendet werden. Wo billiger Braunstein zu haben ist, dient dieser als ein sehr kräftiges Entkohlungsmittel. Für einen minderen Grad des Temperns, für ordinäre Artikel, wie z. B. für Töpfe, genügt ein Ausglühen in frischem Flusssande. Die zu adoucirenden Gegenstände werden in thönernen oder gusseisernen Tiegeln, und ohne sich gegenseitig zu berühren, in die genannten Substanzen eingebettet. Die Grösse, Gestalt und Anzahl der Tiegel, wie die Gestalt und Grösse des Glühofens und die Feuerung für denselben hängen von localen Verhältnissen ab und können kaum eine besondere Schwierigkeit bieten.

Der schmiedbare Guss lässt sich in kaltem Zustande sehr leicht bearbeiten. In einer geringen Glühhitze ist er gut schmiedbar, aber bei einer höheren Temperatur muss er mit Vorsicht behandelt werden, und nur bei vollkommener Adoucirung kann er mit grosser Vorsicht geschweisst werden, obgleich er im Feuer so gut steht, dass er oft als Schmelztiegel für Gold und Silber, für Gusslöffel, Siederöhren u. dergl. Verwendung findet.

Bei der weiteren Bearbeitung der getemperten Gegenstände wird daher von einer Schweissung nur äusserst selten, von einer Ueberschmiedung nur im beschränkten Maasse, desto häufiger aber von verschiedener Behandlung mit Feile und Meissel, wie mit Bohr-, Hobel- und Schraubenschneidmaschinen Gebrauch gemacht.

Der getemperte Guss ist, nach vorausgegangener Reinigung der Oberfläche durch Abtreiben, Beizen oder Abdrehen besonders geeignet für einen Ueberzug aus Email oder eine Metallbelegung von Zinn, Nickel, Silber oder Gold, wovon erstere auf trockenem, letztere aber am besten auf nassem galvanischen Wege hergestellt wird. Desgleichen ist der schmiedbare Guss für die Einsatzhärtung sehr geeignet, indem die Aufnahme von Kohle hierbei rascher und tiefer eindringt, als dies bei der Einsatzhärtung des Schmiedeeisens der Fall ist.

Aus alledem erhellt zur Genüge, dass die Darstellung des schmiedbaren Gusses, welche in Amerika wie in Oesterreich mit Recht eine bedeutende Ausdehnung erlangt hat, alle Beachtung verdient. (Das Eisenhüttenwesen der Ver. Staaten von Nordamerika von B. v. Tunner; Ind.-Blätter 14. 417.)

Holzbeizen, von Leo. Gelegentlich der diesjährigen Ausstellung von Zeichnungen, veranlasst durch die Generalversamml. der Mitglieder des grossherzogl. Landesgewerbe-Vereins zu Bensheim am 20. Sept. v. J. hatte Leo daselbst Proben nachstehend beschriebener Beizen für verschiedene Holzsorten: Eichen-, Tannen-, Buchen-, Pappelholz etc. ausgestellt, welche allseitig grossen Beifall fanden:

1. *Gelbe Holzbeize*: Das Holz wird mit einer heissen conc. Lösung von Pikrinsäure überstrichen, getrocknet und polirt. (Pikrinsäure ist giftig.) 30 Pfennige per Quadratmeter.

2. *Schwarze, ebenholzähnliche Holzbeize*: Das zu beizende Holz wird zuerst mit einer concentr. Campecheholzextract-Lösung in destillirtem Wasser mehrmals überstrichen, dann mit essigsaurer Eisenbeize von 14° B. so lange behandelt, bis die tiefschwarze Farbe hergestellt ist. 30 Pfennig pr. Quadratmeter.

3. *Graue Holzbeize:* Ein Theil salpeters. Silber in 50 Thln. destillirten Wassers gelöst, zweimal aufgetragen, dann mit Salzsäure und zuletzt mit Salmiakgeist überstrichen u. an einem dunklen

Orte getrocknet, hierauf geölt und polirt. Je verdünnter die Lösung, desto heller das Grau. 1 Mk. per Quadratmeter.

4. *Helle Nussbaumbeize*: Ein Theil übermangansaures Kali wird in 30 Thln. reinen Wassers gelöst und mit dieser Lösung das zu beizende Holz zweimal überstrichen. Nach 5 Minuten Einwirkung mit Wasser abgewaschen, getrocknet, geölt und polirt. Am besten ist es, wenn die Lösung jedesmal frisch bereitet wird. 30 Pfennig per Quadratmeter.

5. *Dunkle Nussbaum-* oder *Polisanderbeize*: Wie bei heller Nussbaumbeize, nur werden nach dem Abwaschen der übermangansauren Kalilösung die dunklen Adern mittels der essigsauren Eisenbeize hervorgebracht, getrocknet, geölt und polirt. 30 Pfennige per Quadratmeter.

6. *Mahagoni-Beize (dunkel)*. 15 g zerschnittene Alkannawurzel, 30 g pulverisirte Aloë, 30 g pulverisirtes Drachenblut werden in einem mit einer Blase verschlossenen Glasgefässe mit 500 g 95gradigen Spiritus übergossen und an einem warmen Orte 3—4 Tage, unter öfterem Umschütteln, hingestellt, alsdann filtrirt. Zuerst wird das Holz mit Salpetersäure gebeizt und nachdem es getrocknet, ein- oder mehrmals mit obigem Auszuge, je nach dem gewünschten Farbentone, überstrichen, alsdann getrocknet, geölt und polirt. (Eignet sich für Fussböden.) 60 Pf. per Quadratmeter.

7. *Mahagoni-Beize (hell)*. Wie bei der dunkeln Mahagoni-Beize, jedoch wird die Farbe nur einmal aufgetragen. Mittels der essigsauren Eisenbeize lassen sich auch hier durch eine geübte Hand die Masern des echten Holzes nachahmen. (Eignet sich für Fussböden.) 50 Pf. per Quadratmeter. (Gewerbebl. f. d. Grossherzogth. Hessen; Pharm. Centralh. **28**. 403.)

J. Albert's photographischer Naturfarbendruck, nach einem Berichte von Kaiser. In neuester Zeit ist es Albert in München gelungen, ein auf wissenschaftlichen Grundsätzen ruhendes Verfahren zu finden, um auf photochemischer Basis mit Zuhülfenahme optischer Erfahrungssätze das besprochene Problem in befriedigender Weise zu lösen. Dieses Verfahren beruht nach den von A. in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellten Daten auf nachstehenden Principien, deren technische Anwendungs- und Verbindungsweise noch Geheimniss des Erfinders bleibt. Die erste Operation gipfelt darin, dass durch Zerlegung der natürlichen Färbung eines Gegenstandes die Elementarfarben desselben ermittelt werden, welche in einem bestimmten Stärkeverhältnisse zu einander die Färbung verursachen. Diese optischen Zerlegungsproducte der Färbung wirken nur auf lichtempfindlich gemachte Platten und zwar in einer ihrer verschiedenen Intensität entsprechenden Weise ein. Man erhält also z. B. bei einem rein grünen Gegenstande eine Platte, auf welche nur gelbe Lichtstrahlen, und eine andere, auf welche nur blaue eingewirkt haben; von diesen Platten werden zwei Druckplatten hergestellt, von welchen die eine zum Drucken mit gelber, die andere zum Drucken mit blauer Farbe benutzt wird. Auf diese Weise erhält man das natürliche Grün des erzielten Gegenstandes, und zwar enthält dasselbe Gelb und Blau in einem genau der Natur entsprechenden Verhältnisse. Als Farbstoffe sind bei dem Verfahren A's. mithin nur drei erforderlich und zwar ein reines Gelb, ein reines Blau und ein reines Roth, durch deren Aufdruck die verschiedenen natürlich vorkommenden Färbungen erhalten werden.

Es lässt sich, wie aus dem Gesagten hervorgeht, dieses von A. vorläufig „prismatische Photographie" genannte Verfahren als ein Farbendruck bezeichnen, dessen Platten auf photochemischem Wege hergestellt sind und nie mehr als drei an der Zahl betragen können und, was von fundamentaler Wichtigkeit ist, werden die Mischungsverhältnisse der einzelnen natürlichen Farben nicht durch die Hand unter Controlle des Auges festgestellt, sondern durch die Einwirkung des Lichtes selber bestimmt. Proben von Bildern in natürlichen Farben, welche von J. Albert in der Ausstellung von Arbeiten der vervielfältigenden Künste des bayer. Gewerbemuseums ausgestellt sind, beweisen, dass hier nicht nur eine in theoretischer Beziehung geniale Idee vorliegt, sondern auch, dass J. Al. es bereits verstanden hat, hierbei auftretende, ungemein grosse u. zahlreiche technische Schwierigkeiten zu überwinden. Es liegt nach den ausgestellten Bildproben und einzelnen, die Herstellung anschaulich machenden Operationsphasen die Gewissheit vor, dass in ungeahnt schneller Weise die Lösung eines Problems gelungen ist, welche berufen erscheint, in den vervielfältigenden Künsten eine besonders hervorragende Rolle zu spielen. (Pol. Notizbl. **32**. 331.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 11. **Chemisches Central-Blatt.** 13. März 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Mg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber eine Constante der Nichtzuckerzusammensetzung im gewöhnlichen ersten Producte, von F. Strohmer. — Kleine Mittheilungen. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Berthelot, Untersuchungen über die *chemischen Erscheinungen, hervorgerufen durch gespannte Elektricität.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 446; C.-Bl. 1877. 43.)

P. Glan, Ueber den *Einfluss der Dichtigkeit eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 54.)

E. Lommel, Ueber *Fluorescenz.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 113.)

W Wernicke, Zur *Metallreflexion.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 126.)

Berthelot, *Apparat zur Messung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 550; C.-Bl. 1877. 754.)

Berthelot, *Apparat zur Messung der spec. Wärme von Flüssigkeiten.* Der Apparat besteht aus einer Flasche von dünnem Platinbleche mit engem Halse, welche 50—100 ccm fasst. Der Hals ist durch einen sehr kleinen Stöpsel verschlossen, welcher ein kleines sehr empfindliches Thermometer trägt. Dieses ist zwischen 0° u. 100° in 5tel Grade getheilt und mit der Lupe kann man noch leicht 20stel Grade ablesen. Man kennt den Wasserwerth der Platinflasche aus ihrem Gewichte, ebenso den Wasserwerth des Thermometers, oder genauer gesagt, des in die Flasche tauchenden Theiles aus dem Gewichte des Quecksilberreservoirs und der Röhre (Ann. Chim. Phys. [4] **29**. 130) und endlich den Wasserwerth des Stöpsels, dessen Gewicht sehr gering ist (einige Centigramm), indem man die spec. Wärme des Korkes = 0,35 nimmt. Dieser letztere Werth könnte auch wegen seiner Geringfügigkeit ohne wahrnehmbaren Fehler vernachlässigt werden u. dies um so eher, als seine Temperatur nicht genau bekannt ist. Man wägt nun genau die mit Kork und Thermometer versehene Flasche, entfernt den Kork und füllt dieselbe zu $^2/_3$ mit derjenigen Flüssigkeit, von der man die spec. Wärme bestimmen will; dann verschliesst man von Neuem. Ist dies geschehen, so bringt man die Flasche in einen Cylinder von Glas oder Metall, dessen Durchmesser nur um so viel grösser ist, dass die Flasche ohne Reibung hineingebracht werden kann. Diesen Cylinder sammt der Platinflasche setzt man in ein Bad oder auch direct über die Lampe. Man hält ihn mit einer Holzklammer fest und schüttelt continuirlich, bis das Thermometer eine passende Temperatur (90—95°) anzeigt. In diesem Augenblicke bringt man den Cylinder rasch neben das Calorimeter, schüttelt nochmals lebhaft und liest ein letztes Mal sehr genau die Temperatur ab; dann ergreift man die Röhre des letzteren, hebt damit die Platinflasche heraus und taucht sie rasch in das Wasser des Calorimeters. Dieses Untertauchen kann total geschehen, doch ist es besser, den Kork nicht zu befeuchten, indem man die Oeffnung einige Millimeter über dem Wasserspiegel des Calorimeters hält. Letzteres muss 400—600 g Wasser enthalten. Sogleich nach der Eintauchung bewegt man das Calorimeter und liest von Minute zu Minute das Thermometer des Calorimeters, sowie auch das der Flasche ab. 2 bis 3 Minuten genügen im Allgemeinen, um die Differenz beider Thermometerangaben kleiner als 1° zu machen. In diesem Augenblicke hebt man die Flasche heraus und beobachtet den Gang der Abkühlung des Thermometers 5 Minuten lang, wonach der Versuch beendigt ist. Die Rechnung wird wie gewöhnlich ausgeführt,

indem man den Wärmegewinn des Calorimeters und den Wärmeverlust der Flasche gleich setzt. Jener ist genau bekannt und zwar unter Bedingungen, wo die Correction wegen der Abkühlung zu vernachlässigen oder doch ausserordentlich gering ist. Der Wärmeverlust ist ebenfalls genau bestimmt; denn die Anfangs- und Endtemperaturen der Flüssigkeit sind durch Umschütteln genau ausgeglichen und aus den Angaben des inneren Thermometers bekannt, und zwar genauer, als dies in allen den Fällen möglich ist, wo die Flüssigkeit einfach in einem Gefässe erhitzt wird. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 559.)

Berthelot, *Apparat zur Bestimmung der Siedepunkte.* Ein Glasballon von 100—200 ccm Inhalt hat einen langen cylindrischen Hals, über welchen ein durchbohrter Kork äusserlich so weit herabgeschoben ist, dass er beinahe die Kugel des Ballons berührt. Dieser Kork dient dazu, das untere Ende einer weiteren Glasröhre, welche über den Hals des Ballons geschoben wird und einige Centimeter höher ist als dieser, zu verschliessen. Das obere Ende dieser Glasröhre ist ebenfalls mit einem durchbohrten Korke verschlossen, durch welchen die Röhre des Thermometers geschoben ist. Letzteres reicht bis in den Bauch des Ballons, aber nicht bis in die darin enthaltene Flüssigkeit. Endlich ist der untere Kork seitlich nochmals durchbohrt und in dieser Durchbohrung mit einer rechtwinkelig umgebogenen Glasröhre versehen, welche als Abflussrohr dient. Die Dämpfe condensiren sich in dem Cylinder, erwärmen den Hals und die Thermometerröhre und fliessen zu einer Flüssigkeit verdichtet ab. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 562.)

Berthelot, *Apparat zur Einwirkung elektrischer Effluvien auf kleine Gasvolumen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 463; C.-Bl. 1877. 609.)

Berthelot, *Apparat zur Einwirkung elektrischer Funken auf Gase.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 467.)

3. Anorganische Chemie.

J. Béchamp, Ueber die *Einwirkung wasserfreier Säuren auf wasserfreie Basen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 504; C.-Bl. 1877. 802.)

Berthelot, *Verbindet sich Ozon mit dem freien Stickstoffe der Luft bei Gegenwart von Alkalien zu salpetriger oder Salpetersäure?* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 440; C.-Bl. 1877. 145.)

Berthelot, Ueber die *Reaction zwischen Stickstoff und Wasser.* Vf. hatte Gelegenheit, die Versuche über die Bildung von salpetrigs. Ammoniak durch elektrische Effluvien zu wiederholen. Der absolut reine Stickstoff und das Wasser waren in den Raum der schon früher beschriebenen concentrischen Röhren gebracht und wurden 8—10 Stunden lang den Entladungen eines sehr kräftigen Ruhmkorff'schen Inductionsapparates ausgesetzt, wobei in der That die Bildung von salpetrigs. Ammoniak beobachtet wurde. Unter schwachen elektrischen Entladungen scheint aber diese Bildung nicht einzutreten. Vf. erinnert daran, dass unter schwachen Spannungen aus feuchter Luft auch keine Salpetersäure gebildet wird. Die Bildung von Nitraten oder Nitriten in der Luft scheint daher ausschliesslich durch die Blitze möglich zu sein. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 445.)

J. Corne, *Darstellung der phosphorigen Säure.* Man übergiesst Phosphor in einem offenen Gefässe mit Wasser, so dass er nicht vollständig davon bedeckt ist. Nach längerem Stehen behandelt man die stark saure Flüssigkeit, welche phosphorige und Phosphorsäure enthält, zur Abscheidung der ersteren folgendermaassen. Man setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und darauf Chlorammonium und schwefelsaure Magnesia hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierdurch wird die Phosphorsäure gefällt, während die phosphorige Säure in der Flüssigkeit gelöst bleibt, sobald letztere verdünnt genug ist. Nach 48 Stunden filtrirt man und wäscht den Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden im Wasserbade erhitzt, bis alles freie Ammoniak entwichen ist, und dann mit Bleiacetat versetzt, wodurch phosphorigsaures, schwefelsaures Blei und Chlorblei niedergeschlagen werden. Man filtrirt und digerirt den Niederschlag mit essigsaurem Ammoniak, welches das Sulphat und das Chlorid löst, das Phosphit aber ungelöst zurücklässt. Dieses wird gut ausgewaschen, in destillirtem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit, welche alle phosphorige Säure enthält, wird dann bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erhitzt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **27**. 100.)

J. P. Cooke, Untersuchungen über das *Atomgewicht des Antimons.* Dasselbe wurde durch die Analyse von Antimontrichlorid, Antimontribromid und Antimontrijodid unter Anwendung aller denkbaren Vorsichtsmaassregeln bestimmt. Als Endresultat ergab sich als der wahrscheinlichste Werth für das Atomgewicht: 120,0. (Sill. Amer. J. [3] **15**. 41. 99.)

R. Godeffroy, *Eigenschaften einiger Cäsium- u. Rubidiumverbindungen.* Cäsium-Palladiumchlerür, $PdCl_2.2CsCl$; Cäsium-Manganchlorür, a. $MnCl_2.2CsCl$, b. $2(MnCl_2.2CsCl).5H_2O$; c. $MnCl_2.2CsCl.3H_2O$; Rubidium-Manganchlorür, $MnCl_2.2RbCl.3H_2O$; Rubidium-Cadmiumchlorid, a. $CdCl_2 + 2RbCl$, b. $(CdCl_2.RbCl)_6.3H_2O$, c. $(CdCl_2.RbCl)_4.H_2O$; Rubidium-Quecksilberchlorid, a. $HgCl_2.2RbCl$, b. $HgCl_2.2RbCl.2H_2O$, c. $(HgCl_2)_3.RbCl$; Rubidium-Goldchlorid, $AuCl_3.RbCl$; Cäsium-Goldchlorid, $AuCl_3.CsCl$. (Arch. Pharm. [3] **12**. 47.)

F. Jones, Ueber die *Einwirkung von Reductionsmitteln auf übermangansaures Kalium*. Wasserstoff zersetzt die Permanganatlösung: $2KMnO_4 + 8H = Mn_2O_3 + 2KHO + 3H_2O$. Die Reaction wird durch Erwärmen beschleunigt. In Lösungen, welche durch Schwefelsäure angesäuert sind, bringt Wasserstoff dieselbe Zersetzung hervor; in alkalischen Lösungen ebenfalls, aber viel langsamer, indem zuerst ein Manganat gebildet wird. Mit Ammoniak tritt folgende Zersetzung ein: $8KMnO_4 + 8NH_3 = 4Mn_2O_3 + KNO_3 + KNO_2 + 6KHO + 9H_2O + 6N$. Phosphorwasserstoff bewirkt, wenn er durch eine Reihe miteinander verbundener und mit Permanganat gefüllter Flaschen geleitet wird, die Bildung von Manganoxyd, phosphoriger Säure und Phosphorsäure: $6KMnO_4 + 4PH_3 = 3Mn_2O_3 + 2K_2HPO_3 + 2KH_2PO_3 + 3H_2O$ und $2KMnO_4 + PH_3 = Mn_2O_3 + K_2HPO_4 + H_2O$. Arsenwasserstoff veranlasst eine ähnliche Reaction: $2KMnO_4 + AsH_3 = Mn_2O_3 + K_2HAsO_4 + H_2O$. Ganz ebenso verläuft die Reaction mit Antimonwasserstoff: $2KMnO_4 + SbH_3 = Mn_2O_3 + K_2HSbO_4 + H_2O$. Oxalsäure veranlasst in Lösungen von übermangans. Kalium zuerst die Bildung von Mangan- und Kaliumoxalat, Wasser und Kohlensäure. Durch weiteren Zusatz des Permanganats wird Manganoxyd niedergeschlagen, Kohlensäure und Sauerstoff entweicht und kohlensaures Kalium wird gebildet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird ebenfalls Sauerstoff entwickelt. Dasselbe ist der Fall, wenn Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd und Oxalat einwirkt. Werden concentrirte Lösungen von Permanganat und Manganchlorid gemischt, so wird Manganoxyd abgeschieden, während Chlor und Sauerstoff entweichen. Mischt man verdünnte Lösungen beider, so wird nur Sauerstoff und kein Chlor entwickelt. Lösungen von schwefels. Eisen- und Manganoxydul entwickeln ebenfalls Sauerstoff, wenn sie mit Permanganatlösung versetzt werden. (Chem. N. **37**. 36.)

T. Carnelly und **L. T. O'Shea**, Ueber *Zinntetrabromid*. Eine Verbrennungsröhre wurde drei Mal V-förmig gebogen; in die mittelste Biegung wurde etwas Zinn und in die eine äussere Brom gebracht. Das Metall verbrannte beim Schmelzen im Bromdampfe und das Bromid condensirte sich in der dritten Biegung. Durch Destillation erhielt man dasselbe als eine farblose Flüssigkeit, die zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte, bei 30° schmolz und bei 201° ohne Zersetzung siedete. Das Bromid raucht nicht an der Luft und ist überhaupt schwer zersetzbar. Es löst sich in kaltem Wasser, ohne sich sogleich zu zersetzen. Die Analyse ergab 27,11 Sn und 72,78 Br. Die Dampfdichte ist 229. (Chem. N. **36**. 264.)

H. E. Roscoe, Ueber *metallisches Niob und ein neues Chlorid*. (Chem. N. **37**. 25.)

Spencer Pickering, Ueber die *Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer*. Hierbei treten folgende beiden Reactionen ein: $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ und $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$. Wenn hierbei andere Producte entstehen, so geschieht dies in Folge einer secundären Zersetzung des Sulphürs durch die Schwefelsäure. (Chem. N. **37**. 36.)

4. Organische Chemie.

Etard, *Trennung des Isopropyläthylalkohols von dem Methyläthyläthylalkohol*. Lässt man einen Tropfen des Gemenges dieser beiden isomeren Amylalkohole auf geschmolzenes Chlorzink fallen, so wird nur der erstere angegriffen, wobei Isopropyläthylen entsteht; der zweite destillirt unzersetzt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 50.)

H. Courtonne, Ueber die *Löslichkeit des Zuckers in Wasser*. (Ann. Chim. Phys. [5] 12. 569; C.-Bl. 1878. 4.)

W. Smith, Ueber die *Einwirkung von Metallchloriden auf gewisse Kohlenwasserstoffe* bei hoher Temperatur. (J. Chem. Soc. **32**. (1877. **2**.) 551; C.-Bl. 1877. 541.)

R. D. Silva, Ueber die *Einwirkung von Jodwasserstoff auf den vom Chlorbenzol derivirenden Dioxymethyläther*, $C_6H_5.CH(OCH_3)_2$. Auf 0° abgekühlt absorbirt dieser Aether den gasförmigen Jodwasserstoff, wobei Methyljodür und eine ölige Substanz entsteht, die sich mit zweifach-schwefligsauren Natrium verbindet und auch die übrigen Eigenschaften des Bittermandelöles besitzt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 145.)

Ch. Girard, *Einwirkung von Baryt auf die Sulphoderivate des Violanilins* und analoger Basen. Werden die Sulphoderivate des Violanilins unter Druck mit Barythydrat erhitzt, so tritt Ammoniak aus und eine Rosolsäure entsteht. Das blaue Derivat des Rosanilins giebt unter den gleichen Bedingungen Ammoniak und eigentliche Rosolsäure. Das Methylblau giebt Methylamin und Rosolsäure; die Sulphanilsäure endlich giebt Pyrocatechin. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 50.)

Th. M. Morgan, Ueber einige *Derivate der (o)-Nitro-Zimmtsäure*. Wenn man Zimmtsäure nitrirt, das Product in Alkohol vertheilt und Salzsäure einleitet, so bilden sich unter Erwärmung die Aether der p- und o-Zimmtsäure; beim Abkühlen scheidet sich ersterer fast vollständig aus und durch Filtriren und Destilliren des Filtrates erhält man einen Rückstand, welcher nur aus o-Nitrozimmtsäureäthyläther besteht. Wird letzterer mit alkoholischem Schwefelammonium digerirt, so entsteht unter Bildung von etwas harziger Substanz ein krystallinisches Product, welches den Namen *Carbostyrol* erhalten hat. Vf. fand, dass auch

die freie Zimmtsäure dasselbe Product liefert, wenn man sie mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das Carbostyrol hat die Zusammensetzung der Amidozimmtsäure minus Wasser. Es scheidet sich bei langsamer Verdunstung seiner Lösung in absolutem Alkohol in Form grosser glänzender Prismen ab, schmilzt bei 199—200°, löst sich in Salzsäure sowie in kaustischem Natron und wird aus der ersteren Lösung durch Schütteln mit Aether wieder abgeschieden, aus der letzteren durch Kohlensäure gefällt. Dieser doppelte, sowohl basische als saure Charakter erklärt sich, wenn man annimmt, dass die Abscheidung von Wasser aus Amidozimmtsäure in der Weise erfolgt, dass die Amidogruppe NH_2 das eine H und die Carboxylgruppe das Hydroxyl liefert:

$$C_6H_4(NH_2)CHCHCOOH - H_2O = C_6H_4(NH)CHCHCO.$$

Nach einer Beobachtung von Chiozza giebt das Carbostyrol beim Schmelzen mit festem Kali ein ölförmiges Alkaloid von der Formel C_8H_7N. Als Vf. diesen Versuch wiederholte, erhielt er ein Oel, welches die charakteristischen Reactionen des Indols zeigte, doch war die Menge desselben nur sehr gering. Es ist vortheilhafter, Natronkalk anzuwenden, aber auch hier erhielt man aus 6 g Carbostyrol nur so wenig Indol, dass seine Gegenwart im Destillat nur qualitativ nachzuweisen war. Die Mischung wurde in einer Glasröhre bis zu angehender Rothgluth erhitzt, wobei sich viel Wasserstoff entwickelte und ein öliges Destillat überging, welches aus Anilin und Indol bestand; das milchige wässerige Destillat gab mit salpetriger Salpetersäure einen rothen Niederschlag und färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Holzspan roth. Durch Extraction mit Aether und Verdunstung desselben erhielt man ein Oel von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, welches mit etwas Wasser erwärmt beim Abkühlen fest wurde und beim Erwärmen wieder schmolz. — Das Carbostyrol zerfällt also beim Erhitzen mit einer alkalischen Base in Ameisensäure und Indol, welche Zersetzung sich leicht erklärt, wenn man für letzteres die Baeyer'sche Formel annimmt:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\CHCHCO\end{matrix} + KHO = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH\\CHCH\end{matrix} + KHCO_2.$$

Die Ausbeute ist nur gering, weil bei der hohen Temperatur nur ein kleiner Theil des Indols der Zersetzung entgeht.

o-Amidophenylglycerinsäure. Bei der oben beschriebenen Trennung der o- und p-Nitrozimmtsäure wird ausser den beiden Aethern noch ein anderer Körper gebildet, dessen ätherische Lösung eine schöne Fluorescenz zeigte. Seine Abscheidung wurde in folgender Weise bewirkt. Die Nitrosäuren wurden aus ihren Aethern regenerirt und mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Mischung dann wiederholt mit Aether ausgezogen und das Zinn, welches zum grössten Theile in die ätherische Lösung übergeht, durch Zink gefällt, welch letzteres man mit Wasser auswusch. Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand in kaustischem Natron gelöst, die Lösung mit Kohlensäure übersättigt, um das Carbostyrol zu fällen, darauf filtrirt und zur Trockne gedampft. Bei der Extraction mit Alkohol löste sich ein Natronsalz, welches leicht aus Alkohol krystallisirte und sich auf diese Weise reinigen liess. Eine wässerige Lösung desselben giebt mit Salzsäure behandelt zuerst einen gelben Niederschlag, welcher sich in überschüssiger Säure wieder löst; er löst sich gleichfalls in heissem Alkohol und scheidet sich daraus beim Abkühlen in gelben Nadeln wieder aus. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_4NH_2CHCHCHCHCOOH$. Durch Behandlung mit kaustischem Kali wird Ammoniak ausgetrieben und zwei Säuren gebildet: das Silbersalz der einen enthält 64,7 p. c Silber, ist als Silberacetat, das Natriumsalz der anderen giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, identisch derjenigen, welche durch salicylsaures Natron hervorgebracht wird. Die Verbindung kann daher als Anilin betrachtet werden, in welchem 1 Wasserstoffatom in der Orthostellung durch einen Rest der Glycerinsäure ersetzt ist, wodurch sich der obige Name rechtfertigt. Die Säure scheint sich mit Salzsäure zu verbinden. Denn wenn man einen Salzsäurestrom über die gelben Krystalle leitet, so werden dieselben weiss; diese weisse Verbindung ist in Aether löslich, zersetzt sich aber mit heissem Wasser, indem eine gelbe Lösung entsteht, welche beim Abkühlen wieder die ursprünglichen gelben Krystalle giebt. Die (o)-Amidophenylglycerinsäure schmilzt bei 218° unter theilweiser Zersetzung und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, aber wenig in kaltem Wasser; ihre Lösungen zeigen sämmtlich eine schöne grüne Fluorescenz, wie die der o-Cumarinsäure. (Chem. N. **36**. 259.)

Friedel und **Crafts**, Ueber die *Einwirkung von Phtalylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.* Die Vff. haben constatirt, dass das hierbei neben Phtalochinon entstehende Product, welches die Zusammensetzung des Anthrachinons hat, wirklich Anthrachinon und nicht ein Isomeres desselben ist. Es schmilzt bei 275° und die Krystalle haben die gleichen Winkel wie die des Anthrachinons. Es lässt sich übrigens leicht in Anthrachinonsulphosäure und Alizarin umwandeln. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 49.)

A. Rosenstiehl, Ueber *Nitroalizarin.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 519; C.-Bl. 1876. 596.)

V. Jodin, Ueber das *vegetalilische Glykogen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 491; C.-Bl. 1877. 787.)

W. Ramsay und **J. Dobbie**, Ueber die *Zersetzungsproducte des Chinins.* 5 g Chinin wurden mit 50 g Permanganatlösung gelinde erwärmt. Nach vollständiger Reduction wurde die alkalische Flüssigkeit filtrirt, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Blei gefällt. Der Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die neue Säure in das Silbersalz verwandelt und das letztere abermals durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat gab im Vacuum verdunstet nadelförmige Krystalle von *Dicarbopyridinsäure*, welche sich als identisch mit der von Dewar aus Picolin erhaltenen erwies. Sie enthält Stickstoff, schmilzt bei 251—252°, giebt mit Eisensulphatlösung eine rothe Färbung und beim Erhitzen einen charakteristischen Geruch. Neben dieser Säure wurde noch eine geringe Menge eines rothen Niederschlages erhalten. (Chem. N. **37**. 37.)

C. R. A. Wright, Ueber *Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin.* 5. Theil. Ueber *neue Cotarninderivate und Noropiansäure.* (J. Chem. Soc. **32**. (1877. 2.) 525; C.-Bl. 1877. 484.)

F. A. Flückiger, *Indifferentes Harz aus Gurjunbalsam.* Unter dem Namen Gurjun-Balsam wird in Indien, besonders in Hinterindien, in grosser Menge der Harzsaft mehrerer Bäume aus dem Genus Dipterocarpus gewonnen und gelegentlich auch in Europa eingeführt. Er besteht aus ätherischen Oelen von der Formel $C_{20}H_{32}$ und Harz in wechselnden Verhältnissen. Aus dem letzteren wurde durch Werner (1863. 202) ein krystallinischer Antheil dargestellt u. als *Gurgunsäure* (richtiger *Gurjunsäure*; nur Gurjun wird in Indien geschrieben) beschrieben. Sie soll der Formel $C_{44}H_{68}O_8$ entsprechen, welche auch der Metacopaivasäure zukommt; man darf wohl vermuthen, dass beide identisch sind. Schreibt man jene Formel $C_{44}H_{70}O_8$, so ergiebt sich eine nahe Beziehung zu Maly's Abietsäure (1872. 59) $C_{44}H_{64}O_5$. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen Gurjunbalsam im Laboratorium des Hauses Gehe u. Co. in Dresden wurden aus dem Destillationsrückstande Krystallkrusten erhalten, welche nach einiger Reinigung nur noch schwach gelbliche Färbung darboten und von den Producenten als Copaivasäure bezeichnet wurden, weil Gurjunbalsam gelegentlich statt Copaivabalsam dient. Aus dieser angeblichen Copaivasäure gelingt es bei Winterkälte, gute farblose und durchsichtige Krystalle zu erhalten, wenn man die rohen Krusten in 12 Theilen warmem Ligroin löst. Nur solche Krystalle, welche sich in Folge der Abkühlung bilden, nehmen etwas ansehnlichere Dimensionen an, die jedoch bei den längsten Prismen doch kaum 1 cm überschreiten. Bei Verdunstung des Ligroins oder aus anderen Lösungsmitteln erhielt Vf. nicht isolirte Krystalle. Dieses vom Vf. gereinigte Gurjunharz beginnt bei 126° ohne Gewichtsverlust zu schmelzen (Gurjunsäure bei 220°); etwas grössere Mengen verflüssigen sich erst bei 130°. Die beim Erkalten amorphe Masse krystallisirt bei Berührung mit Weingeist (0,830 spec. Gew.), worin das Harz nicht reichlicher löslich ist als in Ligroin. Aus offener Platinschale lassen sich kleinere Mengen des Harzes ohne bedeutende Verkohlung unter Entwickelung eines Harzgeruches verflüchtigen; die Kohle verbrennt schliesslich ohne Rückstand. Während die oben genannten Harzsäuren in weingeistiger Lösung schwach, aber bestimmt sauer reagiren und sich auch sonst als Säuren erweisen, ist dieses bei Vf's. Gurjunharze durchaus nicht der Fall; es ist vollkommen indifferent und lässt sich in keiner Weise mit Basen verbinden. Seine gesättigte Ligroinlösung bewirkt keine Ablenkung der Polarisationsebene. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe und wird durch Wasser wieder weiss gefällt; bei der trocknen Destillation geht ein saures, nicht unangenehm riechendes Oel über, das durch Zusatz von weingeistigem Eisenchlorid nicht verändert wird. Von schmelzendem Aetzkali wird das Gurjunharz nicht angegriffen, auch lieferte es weder eine Acetylverbindung, noch ein Nitroderivat in krystallisirter Form. Bei 100° getrocknetes, durch wiederholte Krystallisation rein dargestelltes Gurjunharz, wurde durch **Buri** analysirt und ergab $C_{25}H_{46}O_2$. Die Krystalle wurden von **H. Bücking** gemessen, worüber im Original nähere Angaben gemacht sind. (Arch. Pharm. [3] **12**. 58.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jul. Vesque, Ueber die *Absorption des Wassers durch die Pflanzenwurzeln.* Die Untersuchungen des Vf's. hatten besonders den Zweck, die Mengen des absorbirten Wassers bei wechselnder Intensität der Transpiration zu bestimmen und dabei festzustellen, ob die Absorption in demselben Grade zunimmt wie die Transpiration, oder ob sich dabei Verschiedenheiten zeigen und welches der Einfluss der Temperaturveränderungen ist. Es ergab sich zuvörderst in Bezug auf die Grösse und das Alter der Blätter, dass das Verhältniss zwischen der Oberfläche der Blätter und der Verdunstung vollständig verdeckt wird durch Einflüsse anderer Ordnung, unter denen das Alter des Blattes die erste Stelle einnimmt. Am lebhaftesten transpiriren nicht die allerjüngsten Blätter, sondern es ist ein Maximum vorhanden, welches unter den von dem Vf. gewählten Versuchsbedingungen bei Helianthus tuberosus auf das 11. Blatt fällt. Vom jüngsten Blatte ab bis zum 11. wuchs die Transpiration rasch mit der Oberfläche; von da ab aber wurde sie geringer, obwohl die Oberfläche noch zunahm; beim

17. Blatte endlich wurde sie stationär trotz der Zunahme der Oberfläche bis zum 23. Bezüglich der Temperatur wurde Folgendes beobachtet. Durch eine schnelle Temperaturzunahme wird eine Abnahme der Absorption durch die Wurzeln veranlasst, welche Abnahme sich natürlich auf die normale Absorption bezieht, die einer jeden Temperatur entspricht. Nicht selten aber tritt in Folge einer Temperatursteigerung auch eine absolute Verlangsamung der Absorption ein. Umgekehrt bewirkt Temperaturerniedrigung eine Beschleunigung der Absorption. Diese Wirkungen sind unabhängig von dem Dichtigkeitszustande der Luft und werden wahrscheinlich durch die Ausdehnung, resp. Zusammenziehung der Gase in den Pflanzen verursacht. Endlich wurde noch Folgendes bezüglich der Temperatur der Blätter unter Wirkung der strahlenden Wärme festgestellt. Die Absorption des Wassers durch die Wurzeln ist nicht proportional der Temperatur der Blätter, wenn diese in eine nicht gesättigte Atmosphäre tauchen. Bei niedriger Temperatur nimmt sie nur wenig zu in dem Maasse, wie die Temperatur steigt, aber bei einem bestimmten, für jede Pflanze festen Grade wächst die Absorption schnell und wird stationär bei einem Temperaturmaximum, welches für die verschiedenen Arten verschieden ist. Die Absorption des Wassers durch die Wurzeln ist unabhängig von der Temperatur der Blätter, wenn diese sich in einer Atmosphäre befinden, die gesättigt, dunkel und gegen Wärmestrahlungen geschützt ist. Die dunklen Wärmestrahlen wirken sehr energisch auf die Transpiration in gesättigter Luft und haben auf die Absorption dieselbe Wirkung wie eine Temperatursteigerung, wenn die Blätter in trockner Luft sind. (Ann. agron. 3 321; der Naturforscher 11. 5.)

E. Baumann, Zur Kenntniss der *aromatischen Substanzen des Thierkörpers*. (Ztschr. f. physiol. Chem. 1. 60.)

R. Gscheidlen, Einfache *Methode, Blutkrystalle zu erzeugen*. (Pflüger's Archiv 16. 421.)

E. Salkowski, Ueber den *Vorgang der Harnstoffbildung im Thierkörper* und den Einfluss der Ammoniaksalze auf denselben (Zschr. f. physiol. Chem. 1. 1.)

Th. Husemann, Zur *Toxikologie der Apocyneen*. (Arch. Pharm. [3] 12. 54.)

H. R. Göppert, Zur *Geschichte der Pharmacie* (Arch. Pharm. [3] 12. 1.)

Ed. Schaer, *Botanischer Congress* (Abtheilung: Chinarinden) und Ausstellung pharmaceutisch wichtiger Pflanzenproducte zu Amsterdam im April 1877. (Arch. Pharm. [3] 12. 9.)

E. Reichardt, Das *Studium der Pharmacie*. (Arch. Pharm. [3] 12. 30.)

Osc. Ficinus, Zur *Bereitung des Ferrum oxydat. sacchar. solub.* Bei der Darstellung dieses Präparates im Grossen hat es seine Schwierigkeiten mit der Fällung des Eisensaccharates durch kochendes Wasser, das Absetzen des Niederschlages dauert sehr lange, das Auswaschen ebenso. Sehr rasch kommt man zum Ziele, wenn man die Mischung von Natronlauge, Eisenchlorid und Zuckersyrup in das dreifache Volum Weingeist von 90 p. c. giesst, den entstandenen harzigen Niederschlag nach dem Abgiessen der überstehenden alkoholischen Flüssigkeit noch mehrmals mit frischem Alkohol anrührt und dann wie gewöhnlich mit der nöthigen Zuckermenge zur Trockne bringt. Den abgegossenen Alkohol gewinnt man natürlich durch Abziehen wieder und ist der Verlust nur ein ganz geringer, der reichlich aufgewogen wird durch die Ersparniss an Zeit und Arbeit. (Arch. Pharm. [3] 12. 29.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Schertel, Ueber *die Zusammensetzung einer in spanischer Zinkblende eingeschlossenen Flüssigkeit*. Beim Durchschlagen eines Stückes solcher Blende war eine fast erbsengrosse Höhlung geöffnet worden, aus welcher Flüssigkeit verspritzte. Die Höhlung und Spaltfläche wurden mit destillirtem Wasser abgespült und die völlig ungetrübte Lösung qualitativ untersucht. Es ergab sich, dass sie eine Lösung von Chlornatrium (überwiegend) und schwefelsaurem Zink war; andere Basen waren nicht darin enthalten. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 37. 49.)

Ch. U. Shepard, Ueber den *Pyrophosphorit*, ein neues Mineral aus Westindien. Dasselbe ist ein wasserfreies Calcium-Magnesiumpyrophosphat, für welches Verf. aus seinen Analysen die Formel $2MgO,P_2O_5 + 4(5CaO,2P_2O_5)$ oder $2MgO,P_2O_5 + 4<\frac{3CaO,P_2O_5}{2CaO,P_2O_5}$ ableitet. (Sill. Amer. J. [3] 15. 49.)

T. G. Young, Ueber das *Gas der Hundsgrotte*. Dasselbe enthält 61,5 bis 71,0 p. c. Kohlensäure und der Rest besteht aus 20,25 p. c. Sauerstoff und 79,75 p. c. Stickstoff. Nach einer früheren Angabe von Fiuot soll die rückständige Luft reicher an Sauerstoff sein als die atmosphärische Luft; Vf. hat dies nicht finden können. Die Temperatur ist an einigen Stellen höher als 40°. (Chem. N. 36. 264.)

7. Analytische Chemie.

E. J. Mills, Ueber *Trinkwasseranalyse.* (Chem. N. **36.** 264.)

A. Houzeau, *Verbesserung einiger analytischen Methoden*, welche in agriculturchemischen und meteorologischen Stationen Anwendung finden. *Ammonimetrie.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 481; C.-Bl. 1877. 313.)

G. Beng, *Analyse der Silicate mittels Bleioxyd.* Die gewöhnlichen Methoden zur Analyse der Silicate haben den Uebelstand, dass sie Temperaturen erfordern, welche oft schwer erreichbar sind, und dass sie gewisse wichtige Substanzen nicht zu bestimmen gestatten. Durch Anwendung des Bleioxydes werden beide Uebelstände vermieden. Der Angriff erfolgt bei sehr niedriger Temperatur, und deshalb kann man die Einwirkung so lange andauern lassen, als nothwendig ist, um das Silicat vollständig zu zersetzen. Es genügt meist, die Substanz mit ihrem dreifachen Gewichte reiner Mennige zu schmelzen. Dies kann in einem Platintiegel geschehen, doch muss man das Silicat, falls es kohlenstoffhaltige Substanzen enthält, zuvor glühen, und ferner muss die Erhitzung des Tiegels in einer oxydirenden Atmosphäre geschehen. Anstatt der Mennige kann man auch eine entsprechende Menge von salpetersaurem Blei anwenden, doch ist dies unter Einhaltung der genannten Vorsichtsmaassregeln nicht nöthig; der Angriff erfolgt ohne alle Gefährdung des Platins. Sobald die Masse hinreichend lange geschmolzen ist, lässt man sie erkalten und giesst Salpetersäure in den Tiegel, wodurch sich die Schmelze in wenigen Minuten ablöst. Die vollständige Lösung geschieht durch weitere Behandlung in der Porcellanschale, in welcher man zur Trockne dampft, um die Kieselsäure abzuscheiden. Hierauf nimmt man den Trockenrückstand wieder mit Salpetersäure auf, wobei man aber einen Ueberschuss zu vermeiden hat, filtrirt, verdünnt mit der nöthigen Menge Wasser und fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff oder auch durch Schwefelsäure unter Anwendung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln. Das Filtrat enthält nun alle in dem Silicat enthaltenen Substanzen ausser der bereits abgeschiedenen Kieselsäure. Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung der Alkalien in den Silicaten. Sollen nur diese bestimmt werden, so versetzt man die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung mit Ammoniak. Ist das Silicat reich an Phosphorsäure oder Kalk, so setzt man zuvor ein Magnesiasalz oder Oxalsäure zu. Die durch Filtriren erhaltene Flüssigkeit enthält nur noch die Alkalien und das überschüssige Magnesiasalz, welche man auf bekannte Weise trennt. — Auch für die Analyse der Albuminate eignet sich die Methode. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29.** 50.)

M. M. P. Muir, Ueber eine vierte Methode zur *volumetrischen Bestimmung des Wismuthes.* Souchay und Lenssen (1858. 289) haben gezeigt, dass normales oxalsaures Wismuthoxyd mit Wasser erhitzt in freie Oxalsäure und ein basisches, in Salpetersäure schwer lösliches Salz, $Bi_2O_3\,2\,C_2O_3 + aq$, zerfällt. Diese Reaction hat Vf. zur Bestimmung des Wismuths benutzt. Eine gesättigte Oxalsäurelösung wird in überschüssiger Menge zu der zu prüfenden Wismuthlösung gesetzt, der Niederschlag nach dem Absetzen von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gekocht, bis dieses keine freie Säure mehr auszieht. Nun löst man den Rückstand in verdünnter Salzsäure und titrirt mit übermangansaurem Kali. (Chem. N. **36.** 264.)

M. Hutchings, *Auffindung geringer Mengen Wismuth* nach Kobell's Verfahren. (Chem. N. **36.** 249.)

Fr. Field, *Auffindung geringer Mengen Wismuth.* (Chem. N. **36.** 261.)

D. Lindo, Eine *Reaction des Elaterins.* Das active Princip im Elaterium giebt mit Carbolsäure und conc. Schwefelsäure eine schöne Farbenreaction. Bringt man einige Elaterinkrystalle in eine kleine Porcellanschale und setzt einige Tropfen zerflossener Carbols. hinzu, so löst sich das Elaterin darin ohne Färbung. Setzt man aber einige Tropfen conc. Schwefelsäure zu, so tritt sogleich eine prachtvolle intensiv carminrothe Farbe auf, welche sich zuerst in Orange und nach einiger Zeit in Scharlach verwandelt. Durch Alkalien wird die Farbe zerstört. Mit allen bis jetzt untersuchten anderen Alkaloiden konnte eine ähnliche Reaction mit Carbolsäure nicht erhalten werden. Wenn man nicht gleich zerflossene Carbolsäurekrystalle zur Hand hat, so kann man auch feste Krystalle nehmen; man muss dann einige Tropfen Chloroform oder Alkohol hinzufügen, bevor man die Schwefelsäure zusetzt. Mit Schwefelsäure allein giebt das Elaterin keine charakteristische Färbung. Obige Probe kann auch direct mit Elaterium, wie es im Handel vorkommt, angestellt werden, wenn man es zuvor pulvert. (Chem. N. **37.** 35.)

C. Husson, *Prüfung der Butter auf fremde Fette.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12.** 469; C.-Bl. 1878. 175.)

P. Schützenberger, Methode zur *Nachweisung des Anthrachinons.* Man behandelt das zu untersuchende Product in alkalischer Lösung mit hydroschwefligsaurem Natrium, wodurch eine rothe Küpe entsteht, in welcher sich durch Stehen an der Luft das Anthrachinon regenerirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29.** 49.)

G. Jones, Ueber die *volumetrische Bestimmung des Zuckers*. Vf. schlägt vor, die zu untersuchende Lösung nach und nach zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Zehntel-Normallösung von Kaliumpermanganat zu setzen und zu erhitzen, bis das Anfangs gebildete braune Manganoxydhydrat reducirt und gelöst ist. Analytische Belege sind nicht gegeben, doch versichert Vf., dass er immer gute Resultate erhalten habe. (Chem. N. **37**. 37.)

R. Gscheidlen, Mittheilung zweier *einfachen Methoden den Zuckergehalt der Milch zu bestimmen*. Versetzt man Milch mit Natronlauge und lässt 24—28 Stund. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so theilt sich die Mischung in eine klare rothe Flüssigkeit und ein gelblich weisses Coagulum, das aus Caseïn und Fett besteht. Rascher tritt die Rothfärbung ein, wenn man kocht. Dieselbe ist nur durch die Einwirkung des Alkalis auf den Milchzucker bedingt und ihre Intensität hängt von der Quantität des letzteren ab. Hierauf hat Vf. eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in der Milch begründet. Man bereitet sich zu diesem Zwecke zuerst eine Normallösung, indem man eine 4- bis 5proc. Milchzuckerlösung oder auch eine Milch von bekanntem Zuckergehalte mit dem nämlichen Volum Natronlauge von etwa 20 p. c. verdünnt, die Mischung 2—3 Minuten kocht und durch Asbest filtrirt. Um nun den unbekannten Gehalt einer Milch zu finden, werden 10 ccm derselben mit ebensoviel 20proc. Natronlauge gekocht und filtrirt. Hierauf werden von diesem Filtrate sowie von der Normallösung je 1 ccm in ein planparalleles Glaskästchen gebracht und mit je 4 ccm Wasser verdünnt. Man setzt nun zur dunkleren Lösung soviel Wasser, bis beide gleiche Farbenintensität zeigen, und berechnet hieraus den Gehalt an Zucker. Die andere Methode besteht darin, dass man den Zuckergehalt der Milch nach der Behandlung mit Natronlauge nicht auf colorimetrischem Wege, sondern durch den Spectralapparat, der mit der Vierordt'schen Einrichtung versehen ist, bestimmt. (Pflüger's Arch. **16**. 131.)

Van Melckebeke, Ueber die *Bildung von Oxalsäure bei der Zerstörung der animalischen Substanzen* nach dem Verfahren von Fresenius und Baso. (Journ. Pharm. Chim. [4] **27**. 125.)

8. Technische Chemie.

E. Frankland und **L. T. Thorne**, Ueber die *Leuchtkraft des Benzols*, wenn es, in Dampfform mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen gemischt, verbrannt wird. 1 Cubikfuss Benzoldampf gab, wenn es mit Wasserstoff gemischt verbrannt wurde, per Stunde eine Lichtstärke von 69,71 Kerzen, mit Kohlenoxyd 73,38, mit Sumpfgas 92,45 bis 93,94 Kerzen bei Normal-Druck und -Temperatur. Hiernach entspricht 1 Pfd. Avoirdupois Benzol mit Wasserstoff verbrannt 5,793 Pfd. Wallrath; mit Kohlenoxyd 6,100, mit Sumpfgas 7,682 und 7,803 Pfd., oder mit anderen Worten, ein gegebenes Gewicht Benzol producirt 5,3 p. c. mehr Licht, wenn es mit Kohlenoxyd und 32,6—34,7 p. c. mehr, wenn es mit Sumpfgas verdünnt ist, als mit Wasserstoff. (Chem. N. **37**. 36.)

Ueber eine Constante der Nichtzuckerzusammensetzung im gewöhnlichen ersten Producte,

von

F. Strohmer.

Unter obigem Titel hat A. Gawalovski in der „Zeitschrift des Vereines für Rübenzucker-Industrie im Deutschen Reiche" 1877. 825, eine Arbeit veröffentlicht, welche zugleich ein Beitrag zur Lösung der gewiss wichtigen Frage sein soll, wie reines erstes Product von einem mit Nachproducten gemischten unterschieden werden kann.

Der Verf. will darin gefunden haben, dass in wirklichen ersten Producten aller österreichischen Zuckerfabriken die Asche zu dem organischen Nichtzucker in einem constanten Verhältnisse steht. Dieses Verhältniss, welches er mit dem Ausdrucke „Constante für den Nichtzucker erster Producte" bezeichnet, soll dadurch ausgesprochen sein, dass die anderthalbfache Aschemenge dem organischen Nichtzucker entspricht; oder in der algebraischen Formelsprache des Hrn. Verfassers wiedergegeben, dass

$\frac{a}{2} + a = d$ u. $a + \left(\frac{a}{2} + a\right) = n$ ist, wenn man

nämlich die Polarisation $= p$
den Wassergehalt $= w$
die Asche $= a$
die durch Differenz auf 100 gefundenen org. fremden Stoffe $= d$
und den Gesammtnichtzucker $= n$ setzt.

Es müsste demnach die Polarisation

$$p = 100 - \left\{ a + w + \left(\frac{a}{2} + a\right) \right\}$$

sein. — Von den anderen in dem Artikel gegebenen Formeln, welche dazu dienen sollen, eine oder die andere Zahl der Zusammensetzung aus anderen durch Analyse gefundenen zu berechnen, sehe ich ab, da ich dieselbe als zwecklose Spielerei betrachte.

Als Beleg für die Gültigkeit der Constante führt der Hr. Verf. folgende 24 Analysen erster Producte an.

Nr.	Polarisation	Wasser	Asche	Organ. fremde Stoffe	
				gefundene	berechnet
1	94,1	1,72	1,71	2,47	2,56
2	94,0	2,12	1,46	2,42	2,19
3	92,7	2,88	1,77	2,65	2,66
4	94,1	3,62	0,91	1,37	1,36
5	94,3	2,02	1,50	2,18	2,25
6	95,4	1,92	1,05	1,63	1,57
7	95,3	2,72	0,81	1,17	1,22
8	95,6	1,62	1,41	1,64	1,71
9	95,0	2,36	0,95	1,69	1,43
10	95,2	2,44	0,87	1,49	1,31
11	93,0	3,28	1,47	2,25	2,21
12	95,0	1,88	1,21	1,91	1,82
13	94,7	2,12	1,17	2,01	1,76
14	94,8	2,62	0,99	1,59	1,49
15	95,7	1,96	0,99	1,35	1,49
16	94,8	2,82	0,90	1,48	1,35
17	94,9	3,12	0,81	1,17	1,22
18	95,3	2,16	0,99	1,55	1,44
19	93,9	2,16	1,44	2,20	2,46
20	95,5	1,88	1,05	1,57	1,58
21	94,8	2,92	0,99	1,29	1,49
22	94,0	2,42	1,41	2,17	2,12
23	94,5	1,92	1,41	2,17	2,12
24	93,4	2,94	1,41	2,22	2,16

Von den hier wiedergegebenen Analysen stimmt also

bei 3 auf 0,01 p. c.
bei 16 auf 0,1—0,5 p. c. und
bei 5 auf 0,2 p. c.

die direct gefundene Zahl der organischen fremden Stoffe mit der nach GAWALOVSKI's Constante berechneten überein.

Ein solches Variiren bis zu 0,2 p. c. könnte man vielleicht als in das Bereich der von der Differenzzahl für organische fremde Stoffe angehäuften Versuchsfehler und als das Resultat nicht alterirend betrachten. Die Constante soll für Nachproducte und für gedeckte erste Producte, sowie für Rohzucker ersten Productes, dem mehr als 20 p. c. Nachproducte beigemischt sind, keine Gültigkeit haben. Vf. giebt eine Anzahl Analysen von Nachproducten, sowie Gemengen dieser mit ersten Producten an, um das zuletzt Gesagte zu beweisen. Der Artikel ist mit dem Ansuchen geschlossen, dass diejenigen, welche sich mit dieser Sache befassen, Zustimmendes oder Widerlegendes über diese hypothetische „Constante" hören lassen mögen.

Dieser Aufforderung nachkommend, habe ich es unternommen, hier eine Anzahl von Analysen unzweifelhaft erster Producte zusammenzustellen. Dieselben sind von Proben diesjähriger wie vorjähriger Campagne. Freilich stammen sie nicht alle aus dem Monate October, wo es, wie der Hr. Verf. irrthümlich meint, keine Nachproducte zur Verfälschung erster Producte geben soll. Gerade zu Beginn der Campagne kommt es vor, dass Nachproducte der letzten Betriebsperiode der neuen Waare beigemengt werden.

Die Analysen beziehen sich, wie die von GAWALOVSKI angeführten, auf anstandslos abgewickelte Rohrzuckerlieferungen ersten Productes, aus soliden u. ehrenhaften Etablissements herrührend, welche in den Monaten October, November und December perfect wurden.

Die Proben liessen sich, abgesehen von der Bestätigung der Fabrik, auch durch den äusseren Anschein und die Prüfung durch die Loupe als reine erste Producte, so weit dies eben möglich ist, erkennen.

Ehe ich zur Anführung der Zahlen gehe, will ich jedoch noch angeben, wie dieselben gewonnen wurden. Es ist wenigstens bisher immer bei wissenschaftlichen Arbeiten gebräuchlich gewesen, dass man dort, wo man Analysenresultate veröffentlicht, auch gleichzeitig die Methoden angiebt, nach welchen dieselben gewonnen wurden, um Anhaltspunkte über die Fehlergrenzen bei der Beurtheilung der betreffenden Fragen zu haben. GAWALOVSKI hat es leider unterlassen, zu sagen, wie er die gegebenen Zahlen erhalten hat; ein Versehen, welches hier um so weniger zu entschuldigen ist, da man den Aschengehalt, auf welchen es eben hier vor allem Anderen ankommt, bei Rohzucker-Analysen auf drei Arten angeben kann, nämlich als kohlensäurehaltige Asche, sogen. Rohasche, erhalten durch Auslaugen des verkohlten Zuckers, und Eindampfen des Auszuges mit dem Verbrennungsrückstande der Kohle; als kohlensäurefreie Asche, erhalten wie die zuerst angeführte, nur dass man vom Gesammtgewichte der Asche das Gewicht der in derselben analytisch bestimmten Kohlensäure in Abzug bringt, und endlich als schwefelsaure Asche, gewonnen durch Verbrennen des mit conc. Schwefelsäure befeuchteten Zuckers, wobei der zehnte Theil der Asche, wegen der Umwandlung der Carbonate etc. in Sulphate, als Correctur in Abzug gebracht wird. Es ist dies bekanntlich die Aschenbestimmung, nach welcher das sogen. französische Rendement berechnet wird.

Dass die Aschenzahlen bei ein und demselben Rohzucker, nach verschiedener Methode erhalten, auch verschieden sein müssen, braucht kaum gesagt zu werden. Um jedoch zu zeigen, dass die Differenz nicht immer unbedeutend ist, führe ich nachfolgende Analysen-Ergebnisse an:

A. Zusammensetzung, ermittelt durch das sogen. Rendementverfahren.

	Polarisation	Wasser	Asche	Organische fremde Stoffe gefunden	Organische fremde Stoffe berechnet nach Gawalovski
I.	93,90	2,76	1,71	1,63	2,56
II.	94,10	2,67	1,51	1,72	2,26

B. Zusammensetzung derselben Rohzucker, nachdem die Asche als kohlensaure Asche bestimmt wurde.

I.	93,90	2,76	1,51	1,83	2,26
II.	94,10	2,67	1,40	1,83	2,10

Die in der folgenden Tabelle (s. nächste S.) für die Aschen gegebenen Zahlen wurden sämmtlich nach dem französischen Rendementverfahren erhalten, indem 2 bis 2,5 g Rohzucker auf einer feinen 0,0001 g noch deutlich anzeigenden Wage in einem Platinschälchen abgewogen wurden. Nachdem diese Menge mit Schwefels. befeuchtet worden, welche vorher auf ihre Reinheit und die Abwesenheit eines Verdampfungsrückstandes geprüft war, wurde in einer Thonmuffel verascht. Die Aschen waren fast ausnahmslos weiss. Der Zuckergehalt wurde in der gewöhnlichen Weise durch Polarisation mittels eines von Schmidt u. Haensch gefertigten Soleil-Ventzkeschen Apparates ermittelt. Der Wassergehalt ist durch dreistündiges Trocknen von 10 g Zucker bei 105°C. bestimmt worden.

Es wurde nun absichtlich eine grössere Anzahl Analysen angeführt, da ja überall dort, wo ein Gesetz empirisch bestätigt oder widerlegt werden soll, immer eine grosse Zahl von bestätigenden oder widerlegenden Thatsachen sprechen muss.

Nehmen wir nun eine Fehlergrenze bis 0,25 als Differenz zwischen gefundenen und nach Gawalovski's Nichtzucker-Constante berechneten organischen fremden Stoffen als gestattet an, so bestätigen 20 p. c. der angeführten Analysen den von G. aufgestellten Satz, dagegen stehen aber 80 p. c. im Widerspruche mit demselben.

Die constante Zusammensetzung des Nichtzuckers erster Producte, wie sie vom Hrn. Verf. des obengenannten Artikels gegeben wird, ist daher als nicht begründet zu bezeichnen, und die eine solche Constanz bestätigenden und von ihm angeführten 24 Analysen, ebenso wie die von mir gegebenen 20 günstigen Fälle als zufällig übereinstimmend zu betrachten. Aus der Zusammenstellung geht auch hervor, dass die Behauptung des Verf. unrichtig ist, dass nur bei gedeckten ersten Producten, sogen. 92proc. Rendementwaare, oder bei gedeckten und ungedeckten Nachproducten (bei dritten und vierten Producten ist dieses nahezu immer der Fall) der Gehalt an organischen fremden Stoffen niederer als der Gehalt an Asche sein kann, denn 24 p. c. der angeführten Zusammensetzung reiner ungedeckter erster Producte zeigen diese Erscheinung. Dass aber auch gedeckte erste Producte einen Gehalt an Nichtzucker aufweisen können, der das von G. angegebene constante Verhältniss in seiner Zusammensetzung aufweist, geht aus folgender Analyse eines Rohzuckers, der von der liefernden Fabrik selbst als gedecktes erstes Product bezeichnet wurde, hervor:

Polarisation	Wasser	Asche	Organische fremde Stoffe gefunden	Organische fremde Stoffe berechnet	Differenz
94,9	3,21	0,77	1,12	1,15	0,03

Die auf obige Weise untersuchten Zucker hatten nun folgende Zusammensetzung:

	Campagne 1876/77						Campagne 1877/78						
Nr.	Polarisation	Wasser	Asche	Organ. fremde Stoffe gef. (*g*)	Organ. fremde Stoffe, ber. n. Gawal. (*b*)	Differenz zwischen gef. u. ber. org. fremden Stoff. (*g*–*b*)	Nr.	Polarisation	Wasser	Asche	Organ. fremde Stoffe gef. (*g*)	Organ. fremde Stoffe, ber. n. Gawal. (*b*)	Differenz zwischen gef. u. ber. org. fremden Stoff. (*g*–*b*
1	94,0	2,38	1,63	1,99	2,44	—0,45	51	95,8	2,07	0,99	1,14	1,48	—0,34
2	95,5	1,84	1,11	1,55	1,66	—0,11	52	95,2	1,95	1,36	1,49	2,04	—0,35
3	95,9	1,70	1,03	1,37	1,54	—0,17	53	94,1	2,21	1,66	2,03	2,40	—0,37
4	95,4	2,08	1,11	1,41	1,66	—0,25	54	94,4	2,55	1,57	1,48	2,35	—0,87
5	95,9	1,44	1,09	1,57	1,63	—0,06	55	94,3	2,28	1,38	1,64	2,46	—0,82
6	95,9	1,59	1,11	1,40	1,66	—0,26	56	95,3	2,21	0,98	1,51	1,47	+0,04
7	94,4	2,46	1,50	1,64	2,25	—0,61	57	91,5	2,26	1,85	1,39	2,77	—1,38
8	93,6	2,53	2,00	1,87	3,00	—1,13	58	94,8	1,91	1,86	1,43	2,79	—1,36
9	94,8	2,33	1,22	1,65	1,83	—0,18	59	94,8	2,44	1,46	1,30	2,19	—0,89
10	96,1	1,45	1,15	1,30	1,67	—0,37	60	93,6	2,55	1,76	2,09	2,64	—0,55
11	94,7	2,44	1,19	1,67	1,78	—0,11	61	94,9	2,22	1,50	1,38	2,25	—0,87
12	94,2	2,39	1,47	1,94	2,20	—0,26	62	93,9	2,76	1,71	1,63	2,56	—0,93
13	94,4	2,18	1,39	2,03	2,08	—0,05	63	94,1	2,67	1,51	1,72	2,26	—0,54
14	94,6	2,34	1,29	1,77	1,93	—0,16	64	93,3	4,12	1,06	1,52	1,59	—0,07
15	95,8	1,31	1,43	1,46	2,14	—0,68	65	95,4	2,06	1,26	1 28	1,89	—0,61
16	94,6	3,05	1,05	1,30	1,57	—0,27	66	95,4	1,32	1,41	1,87	2,11	—0,24
17	95,7	1,51	1,11	1,68	1,66	+0,02	67	95,3	2,02	1,36	1,32	2,04	—0,72
18	95,2	1,68	1,35	1,77	2,02	—0,25	68	94,1	2,59	1,80	1,51	2,70	—1,19
19	94,6	2,13	1,49	1,78	2,23	—0,45	69	95,7	1,56	1,22	1,52	1,83	—0,31
20	93,8	2,20	1,49	2,51	2,23	+0,28	70	94,5	2,45	1,45	1,60	2,17	—0,57
21	93,5	2,30	1,82	2,38	2,73	—0,35	71	94,5	2,53	1,51	1,46	2,26	—0,80
22	95,4	1,97	1,34	1,29	2,01	—0,72	72	94,8	2,63	1,21	1,36	1,81	—0,45
23	94,0	3,19	0,98	1,83	1,47	+0,36	73	94,5	2,18	1,63	1,69	2,44	—0,75
24	94,5	2,68	1,35	1,47	2,02	—0,55	74	93,8	2,68	1,64	1,88	2,46	—0,58
25	93,9	2,05	1,60	2,45	2,40	+0,05	75	94,4	2,47	1,38	1,75	2,07	—0,32
26	93,9	2,33	1,66	2,11	2,49	—0,38	76	95,3	1,98	1,58	1,14	2,37	—1,23
27	94,7	2,01	1,44	1,85	2,16	—0,31	77	94,9	2,43	1,24	1.43	1,86	—0,43
28	93,2	2,38	1,64	2,78	2,46	+0,32	78	95,1	1,97	1,41	1,52	2,11	—0,59
29	94,0	1,84	1,65	2,51	2,47	+0,04	79	94,0	2,85	1,55	1,60	2,32	—0,72
30	91,3	3,12	1,03	1,55	1,54	+0,01	80	94,7	2,28	1,38	1,64	2,07	—0,43
31	94,3	1,98	1,59	2,13	2,38	—0,25	81	94,6	2,64	1,52	1,24	2,38	—1,14
32	94,0	2,24	1,74	2,02	2,61	—0,59	82	95,9	1,84	0,97	1,29	1,45	—0,16
33	94,6	2,18	1,40	1,82	2,10	—0,28	83	94,9	2,47	1,38	1,25	2,07	—0,82
34	95,4	2,11	1,44	1,35	2,16	—0,81	84	95,1	2,34	1,02	1,54	1,53	+0,01
35	94,5	1,92	1,64	1,94	2,46	—0,52	85	94,5	2,55	1,43	1,52	2,14	—0,62
36	94,6	3,14	1,13	1,13	1,69	—0,56	86	95,1	2,12	1,29	1,49	1,93	—0,44
37	95,4	1,77	1,25	1,58	1,87	—0,29	87	95,0	2,58	1,23	1,19	1,84	—0,65
38	93,9	2,48	1,62	2,00	2,43	—0,43	88	94,9	2,62	1,27	1,21	1,90	—0,69
39	95,7	2,13	0,82	1,35	1,23	+0,12	89	94,8	2,34	1,40	1,46	2,10	—0,64
40	94,4	2,34	1,50	1,76	2,25	—0,49	90	94,6	2,20	1,46	1,73	2,19	—0,46
41	95,3	1,90	1,41	1,39	2,11	—0,72	91	94,7	2,61	1,24	1,45	1,86	—0,41
42	94,2	2,49	0,93	2,38	1,39	+0,99	92	94,9	2,35	1,20	1,55	1,80	—0,25
43	94,4	2,54	1,46	1,60	2,19	—0,59	93	95,2	2,19	1,22	1,37	1,83	—0,46
44	93,9	1,85	2,00	2,25	3,00	—0,75	94	94,6	2,60	1,36	1,44	1,99	—0,55
45	94,0	2,75	1,43	1,82	2,14	—0,32	95	95,6	1,72	1,30	1,38	1,95	—0,57
46	94,5	2,56	1,38	1,56	2,07	—0,41	96	94,2	2,80	1,63	1,37	2,05	—0,68
47	93,1	2,74	2,02	2,14	3,03	—0,89	97	93,8	2,54	1,71	1,95	2,56	—0,61
48	93,6	2,89	1,64	1,87	2,46	—0,59	98	94,7	2,84	1,28	1,18	1,92	—0,74
49	96,1	1,74	1,10	1,06	1,65	—0,59	99	95,0	1,82	1,58	1,60	2,37	—0,77
50	94,2	1,96	1,69	2,15	2,53	—0,38	100	95,0	2,50	1,13	1,37	1,69	—0,32

Um aber zu zeigen, dass auch von anderen Analytikern keine constante Zusammensetzung im Nichtzucker gefunden wurde, führe ich die von C. SCHEIBLER (Ztschr. des Vereins f. Rübenz.-Industrie im Deutschen Reiche 22. 297) ausgeführten Analysen der Licht'schen deutschen Rübenzuckermuster an:

Bezeichnung		Zucker	Wasser	Asche	Org. fremde Stoffe		Differenz $g-b$
					gefunden	berechnet	
Feinweisses	1. Product	96,8	1,19	0,76	1,25	1,14	+0,11
Weisses		95,5	1,74	1,24	1,52	1,36	—0,34
Ord. weisses		94,7	1,93	1,43	1,94	2,15	—0,21
Blondes		93,8	2,43	1,76	2,01	2,64	—0,63
Feingelbes		92,6	2,70	1,88	2,82	2,82	+0,00
Gelbes		91,1	3,42	2,62	2,96	3,93	—1,07
Ord. gelbes		90,6	3,57	2,69	3,14	4,04	—0,90

Aus all den bis jetzt gegebenen Zahlen geht hervor, dass die Zusammensetzung des Nichtzuckers erster Producte keine constante, sondern eine schwankende ist, und dass sich auf diese Weise die Frage, ob ein Rohzucker reines erstes Product ist, nicht entscheiden lässt.

Bei näherer Betrachtung aller Vorgänge der Fabrication des Zuckers, der Trennung desselben von seinen fremden Beimengungen im Safte, ist es ja sofort einleuchtend, dass die Zusammensetzung des ersten Productes von verschiedenen Bedingungen abhängt; es wird nicht allein die Zusammensetzung der Rübe, sondern auch die Arbeitsweise hierbei bestimmend einwirken.

Der Aschengehalt der Rüben schwankt bekanntlich sehr bedeutend und ebenso die einzelnen Bestandtheile desselben.

Die Grenzwerthe (E. WOLFF, Aschenanalysen 1871. 79) in Procenten der Reinasche sind für:

Kali	17,0 bis 78,5 p. c.
Natron	1,0 bis 39,2
Kalk	1,5 bis 22,9
Magnesia	0,3 bis 13,7
Phosphorsäure . . .	4,1 bis 18,4
Schwefelsäure . . .	1,3 bis 8,9
Chlor	0,5 bis 16,95

Ebenso schwankt auch der Gehalt der organischen qualitativ verschiedenen Stoffe.

Um diese fremden Stoffe, organischer wie unorganischer Natur, von dem Zucker zu trennen, bedient sich die Fabrication dreier Hauptoperationen, nämlich: der Scheidung, der Filtration und der Krystallisation (Verkochen).

Die Scheidung hängt ebenso wie die Filtration von verschiedenen Umständen ab. Bei letzterer wissen wir, dass das Spodium gegen verschiedene Salze auch ein verschiedenes Absorptionsvermögen besitzt, dass sich die Absorption nach der Grösse der Filter, nach der Zeit und nach der Menge und Körnung, sowie der Zusammensetzung der Thierkohle richtet, so dass ein und derselbe Saft durch ungleiche Spodiumsorten ungleich gereinigt wird und ebenso gleiches Spodium verschiedene Säfte verschieden entsalzt.

Einzelne Rübendistricte Ungarns liefern z. B. stark salpeterreiche Rüben, die Knochenkohle besitzt aber gegenüber diesem Salze nur ein geringes Absorptionsvermögen, und darum haben die Rohzucker jener Fabriken, welche solche Rüben verarbeiten müssen, hohe Aschengehalte aufzuweisen.

Nachfolgende Analyse repräsentirt ein erstes Product ungarischer Abstammung:

Polarisation	Wasser	Asche	Organ. fremde Stoffe gefunden	berechnet
88,4	3,89	4,23	3,48	6,34

Der Zucker enthielt 1,83 p. c. salpetersaures Natron. Trotzdem dieses ein reines erstes Product nach landläufigen Begriffen ist, lässt sich die Constante nicht anwenden.

Ebenso ist das Verkochen nicht ohne Einfluss auf die Zusammensetzung des resultirenden Zuckers, indem auch die mechanische Constitution der resultirenden Füllmasse auf das Abfliessen der Melasse einwirkt und mehr oder weniger dieselbe zwischen den Krystallen zurückhält.

Hr. GAWALOVSKI bemerkt zwar in seiner Arbeit, dass die Bodenverhältnisse, Cultur der Aecker, die Art der Saftausbeute, sowie die weitere Fabriksmanipulation einen Einfluss ausüben, aber nicht auf die Zusammensetzung des Fabrikates, sondern — so verstehe ich wenigstens den diesbezüglichen Satz — nur auf die relative Zusammensetzung der Asche.

Es dürfte wohl kein Zweifel darüber sein, dass alle oben angeführten Verhältnisse gegen eine Constante in der Nichtzuckerzusammensetzung erster Producte nicht nur aus verschiedenen, sondern sogar aus ein und derselben Fabrik sprechen. Bei ganz gleichem Rohmateriale und ganz gleicher Arbeitsweise muss sich naturgemäss ein festes Vérhältniss aussprechen, aber bei den verschiedenen Fabriken wird dieses verschieden sein, ebenso bei ein und derselben Fabrik, wenn sich die Zusammensetzung der Rübe oder die Arbeitsweise ändert. Gewissenhaft durchgeführte Rohzucker-Analysen während des praktischen Betriebes würden sehr bald diese Frage endgültig entscheiden können und nach meinem Dafürhalten die von mir ausgesprochenen Ansichten bestätigen. Unbedingt nöthig wäre es aber, dass vorher der Begriff „erstes Product", der heute ein sehr variabler ist, fixirt würde, damit nicht event. Meinungsdifferenzen zu einem „Streit um des Kaisers Bart" führen. (Organ. f. Rübenz.-Ind. 1878. Jan.; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Analyse des Butterfettes mit besonderer Rücksicht auf Verfälschungen, von O. HEHNER. Vf. hat in Gemeinschaft mit ANGELL gefunden, dass die Menge der flüchtigen Säuren im Butterfette weit grösser ist, als bisher angenommen, ferner, dass die Quantität derselben sehr constant und nahezu unabhängig ist von der Race der Kühe, dem Futter und der Bereitungsweise der Butter; auch das Alter der Butter ist hierauf ohne Einfluss. Durch Destillation der verseiften Butter mit Schwefelsäure erhielten sie in 8 Versuchen 4,8 bis 7,5 p. c. flüchtige Fettsäure; auf diese Weise konnten somit keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden. Da alle thierischen Fette mit Ausnahme der Butter, aus Tristearin, Tripalmitin und Triolein bestehen, so müssen dieselben, verseift und mit Schwefelsäure versetzt, zwischen 95,28 und 95,73 p. c. Fettsäuren geben. Schweineschmalz, Hammeltalg und ähnliche Fette lieferten denn auch bei directen Versuchen bis auf 0,1 p. c. genau 95,5 p. c. unlösliche Fettsäuren, reine Butter dagegen zwischen 85,4 bis 86,2, im Mittel 85,85 p. c.; von anderer Seite wurden bis 87,5 p. c. gefunden. Eine Butter, welche über 88 p. c. Fettsäure liefert, kann somit als verfälscht bezeichnet werden. Zur Berechnung der Menge der fremden Fette ziehe man von der gefundenen Procentzahl 87,5 ab, multiplicire mit 100 und dividire mit 8 (=95,5 —87,5). Da eine Butter nie mit wenigen Procenten eines fremden Fettes, sondern wenn überhaupt mit mindestens einem Drittel verfälscht wird, so wird man kaum jemals im Zweifel bleiben, ob eine Verfälschung vorliegt oder nicht.

HEHNER empfiehlt nun folgendes Verfahren: Die Butter wird geschmolzen, das aufschwimmende Fett von dem im Durchschnitte 15 p. c. aus Wasser, Salz, Casein etc. bestehenden Bodensatze abgegossen und durch ein trocknes Filter filtrirt. Man bringt nun 3 bis 4 g dieses reinen Butterfettes in eine kleine Schale, fügt 50 ccm Alkohol und 1 bis 2 g reines Aetzkali zu und erwärmt auf dem

Wasserbade etwa 5 Minuten lang. Nun fügt man tropfenweise destillirtes Wasser zu; entsteht hierdurch eine Trübung von ausgeschiedenem unzersetzten Fette, so erhitzt man länger, bis weiterer Wasserzusatz die Flüssigkeit nicht mehr trübt.

Die klare Seifenlösung wird zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann der Rückstand in etwa 100 bis 150 ccm Wasser gelöst. Zu der klaren Flüssigkeit fügt man zur Zersetzung der Seife verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Hierdurch scheiden sich die unlöslichen Fettsäuren als käsige Masse ab, welche zum grössten Theile rasch zur Oberfläche steigt. Das Erhitzen wird eine halbe Stunde lang fortgesetzt, bis die Fettsäuren zu einem klaren Oele geschmolzen sind und die saure wässerige Flüssigkeit sich fast völlig geklärt hat. Man bringt die Flüssigkeit nun auf ein gewogenes, dann angefeuchtetes dichtes Filter und wäscht Schale, Glasstab etc. mit kochendem Wasser gut nach. Reagirt das Filtrat nach längerem Auswaschen mit kochendem Wasser nicht mehr sauer, so lässt man alles Wasser abtropfen und taucht den Trichter in kaltes Wasser, bis die Fettsäuren erstarrt sind. Das Filter wird nun aus dem Trichter herausgenommen, in ein gewogenes Becherglas gesetzt und im Wasserbade bis zu constantem Gewichte getrocknet, dann gewogen. (Ztschr. anal. Chem. **16**. 145; Pol. J. **225**. 404.)

Ueber Hehner's Methode zur Bestimmung fremder Fette im Butterfette, von W. Bachmeyer. Vf. hat die in vorstehender Notiz beschriebene Methode geprüft und dieselbe als vollständig bewährt gefunden. Die einzelnen Operationen verlaufen glatt in der angegebenen Weise, und die Resultate stimmen mit den aufgestellten Behauptungen überein. Es wurden drei Versuche mit reiner, aus untrüglicher Quelle stammender Butter ausgeführt und 86 bis 87,5 p. c. nicht flüchtiger Fettsäuren erhalten. Hierauf wurde Kunstbutter, welche durch Mischen von 1 Thl. Schweinefett, 1 Thl. Rindstalg und 2 Thln. reiner Butter hergestellt war, der Analyse unterworfen; die zwei angestellten Versuche lieferten nur ein um 0,2 p. c. abweichendes Resultat und ergaben für unlösliche Fettsäuren die Zahlen 91,52 und 91,51, was einem Gehalte an fremden Fetten von 47,7 und 50,1 p. c. entspricht. Zum Schlusse wurde noch, da Pferdeschmalz jetzt ein hauptsächliches Verfälschungsmittel für Butterfett abgiebt, ein Kunstfett untersucht, aus 45 Thln. Pferdefett u. 55 Thln. Butter bereitet; die Analyse ergab 91,2 p. c. unlösliche Fettsäuren, was einen Gehalt von 46,2 p. c. fremder Fette in der Butter anzeigt. Was die Methode besonders werthvoll macht, ist, dass sie ohne Aufwand von viel Zeit und von complicirten Apparaten ausgeführt werden kann, wenn andererseits sie auch ein correctes und sicheres Arbeiten erfordert. (Pol. J. **226**. 103.)

Die Husson'sche Butterprobe. Diese ist eine Parallele zu der Bach'schen Butterprobe (1877. 399). Das Butterfett wird in seiner zehnfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen Aether und 90proc. Weingeist bei einer Wärme von 35—40° C. gelöst und die Lösung an einen Ort gestellt, dessen Temperatur constant ungefähr 18° ist. Nach 24 Stunden hat die Lösung der reinen Milchbutter einen Bodensatz aus Margarin gebildet, welcher gesammelt und ausgetrocknet nicht über 40 p. c. und nicht unter 35 p. c. betragen soll. Beträgt er über 40 p. c., so deutet dies auf eine Verfälschung mit Talg der Wiederkäuer; ist er dagegen geringer denn 35 p. c., so deutet dies auf Kunstbutter (nach Mourrès), Schweinefett, Gänsefett. Die mikroskopische Prüfung soll die Natur des Fettstoffes erkennen lassen. (Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **26**. 100; Pharm. Centralh. **19**. 9.)

Technische Notizen.

Ueber den Einfluss der Bestandtheile eines Wassers auf die Gerberei, von W. Eitner. Obgleich den verschiedenen Wässern nicht selten Wirkungen in der Gerberei zugeschrieben werden, die sie nicht haben können, so spielt doch auch hier die Wasserfrage mit Recht eine grosse Rolle. Man wusste jedoch bis jetzt im Allgemeinen nur, dass die Häute in gewissen Wässern sehr schnell und stark schwellen, in anderen dagegen wieder verfallen. Der Vf. hat die Wirkung der einzelnen Bestandtheile eines Wassers durch sorgfältige Versuche festgestellt. Der Einfluss, welchen die Beschaffenheit eines Wassers auf den Gerbeprocess ausübt, äussert sich hauptsächlich im Aufgehen und im Verfallen der Haut, weshalb auch die Ursache dieses Einflusses überall dort gesucht werden muss, wo ein Aufgehen und ein Verfallen der Häute und Felle statthaben kann. In der Rothgerberei bemerkt man demnach diese Vorgänge beim Wässern der Häute, besonders nach der Schwitze, in den Schwellfarben; in der Oberledergerberei beim Wässern nach dem Kalken, während der Reinmacharbeit und selbst in den Farben; endlich in der Weissgerberei in fast allen Stadien des Gerbeprocesses, mit Ausnahme des Aeschern. Zweifelhaft ist nach dem Vf. noch die Wirkung des ozonisirten Sauerstoffes. Dagegen äussern sich grössere Mengen von organischen Stoffen im Wasser immer durch ein Verfallen der Leder in demselben, sei es bei Flusswasser nach heftigen Regengüssen, oder im Wasser aus Brunnen, in deren Nähe sich undichte Abortsgruben und

dgl. befinden. Diese üble Wirkung wird noch vergrössert, wenn das Wasser bei Temperaturen über 12° angewendet wird, da dann die organischen Stoffe rasch in Fäulniss übergehen, von welcher auch die Haut sofort angegriffen wird.

Zur Prüfung der unorganischen Bestandtheile eines Wassers hat Vf. in destillirtem Wasser kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, schwefelsaures Calcium, schwefelsaures Magnesium und Chlormagnesium in solchen Mengen gelöst, dass das Wasser 20° Härte zeigte, ferner Wasser mit Chlornatrium und kohlensäurehaltiges reines Wasser angewendet. Nun wurde ein aus dem Rücken einer Ochsenhaut geschnittenes Stück abgeschwitzt, enthaart, in acht gleiche Theile geschnitten und je ein Theil in eines von den vorbereiteten Wässern gebracht, die alle eine Temperatur von 8° hatten. Vor dem Einbringen der Hautstücke in die Wässer wurden sie mit einer Lösung von Salicylsäure behandelt, um die aus der Schwitze stammenden Fäulnissorganismen zu zerstören, und hierauf mit einer genügenden Menge destillirten Wassers gewaschen. Das Auswässern dieser Stücke wurde in 4 Tagen, während welcher Zeit auch das Putzen und Scheren vorgenommen wurde, ausgeführt. Es zeigte sich nun, dass die matt in die Wässer eingebrachten Hautstücke ein ganz verschiedenes Aussehen bekommen hatten, und dass schon jetzt in ihnen die Qualität des späteren Leders erkannt werden konnte. Die Hauptstücke waren gar nicht aufgegangen im Wasser mit Chlornatrium und Chlormagnesium, fast gar nicht in destillirtem Wasser, mässig in solchem mit den Dicarbonaten des Calciums und Magnesiums, gut im Wasser mit Kohlensäure und mit schwefelsaurem Calcium, am besten aufgegangen im Wasser mit schwefelsaurem Magnesium. Zunächst scheint hieraus hervorzugehen, dass die Temperatur des Wassers allein keinen Einfluss auf die Hatu hat, sondern nur insofern, als die höhere Temperatur die Entwickelung der Fäulnissorganismen begünstigt. Bemerkenswerth ist, dass die freie Kohlensäure — und in Folge dessen auch die Wässer, welche Dicarbonate enthalten — schwellend auf die Häute wirken. Dagegen schwellen die Chloride die Haut nicht; sie heben sogar die schwellende Wirkung der Säuren auf. Meerwasser ist daher für derartige Gerbereizwecke nicht brauchbar. Als vorzüglich gute Schwellsubstanzen für Häute ergeben sich dagegen das schwefelsaure Calcium und Magnesium. Hieraus erklärt sich auch die vortheilhafte Wirkung eines vorsichtigen Zusatzes von Schwefelsäure zu einem Wasser, welches viel Dicarbonate enthält. Die Schwellung der Proben erfolgte in Farben, welche aus den erwähnten Wässern angestellt wurden. Für die Angerbung wurde Birkenrinde mit destillirtem Wasser ausgezogen u. davon jeder Farbe die gleichen Mengen allmälig verstärkt zugesetzt; ebenso wurde jeder Farbe dieselbe Menge reiner Milchsäure zugefügt. Nach der Schwellung und Anfärbung ergaben sich folgende Erscheinungen. Die Probestücke in Lösungen mit Chlormagnesium und Chlornatrium zeigten kaum Spuren von Schwellung, das aus kohlensaurem Wasser blieb unverändert, das aus destillirtem Wasser schwellte genügend, die aus kohlensaurem und schwefels. Calcium und aus kohlensaurem Magnesium waren gut, das aus schwefels. Magnesium war ganz prall und voll. Alle acht Proben wurden nun gemeinschaftlich zuerst mit Eichenlohe, später mit einem Gemische aus Eichenrinde mit 30 p. c. Valonea versetzt und nun mit destillirtem Wasser abgetränkt.

Die fertigen Leder, welche aus diesen Versuchen hervorgingen, waren ganz entsprechend den Eigenschaften, welche dieselben nach dem Wässern, resp. nach dem Schwellen zeigten. Den schönsten Schnitt hatte die Probe, welche mit schwefelsaurer Magnesia behandelt war; ihr zunächst stand die mit Kohlensäure. Die Proben mit destillirtem Wasser und mit Dicarbonaten waren von einander wenig verschieden, die geringste davon war die aus dem kohlensauren Kalk. Alle diese Leder waren sehr fest, voll, von schön geschlossenem Kerne, glänzender glatter Schnittfläche. Die Proben aus Salz und Chlormagnesium waren dünner als die vorigen, verhältnissmässig weich, das Fasergewebe war feiner verfilzt als oben, auch lag der Narben nicht so geschlossen auf dem Kerne, sonst waren sie aber nicht leer oder lappig. Die Charakteristik wurde somit dem Leder bereits beim Auswässern und in den Schwellfarben gegeben, und da sie durch Bestandtheile des Wassers hervorgebracht wurde, so findet dort, wenigstens bei Sohlleder, der Haupteinfluss des Wassers auf den Gerbeprocess statt. Wo bereits die eigentliche Gerbung mit conc. Gerbstoffbrühen eingetreten ist, verschwindet die sichtbare Wirkung der mineralischen Bestandtheile des Wassers. (Der Gerber 1877. 185; Pol. J. 226. 524.)

Darstellung einer rothen Ultramarinfarbe, von Joh. Zeltner. Ultramarinviolet wird auf 130—150° erhitzt und der Einwirkung von salpetersauren Dämpfen ausgesetzt. (D. Pat. Nr. 1 vom 2. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 259.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 12. **Chemisches** 20. März 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Die Reinigung roher Zuckersäfte mittels Thonerdehydrat, von O. Kohlrausch. — Kleine Mittheilungen. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Berthelot, *Fixation von Stickstoff durch organische Substanzen und Bildung von Ozon* unter dem Einflusse schwacher elektrischer Spannungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 453; C.-Bl. 1877. 609.)

Al. Naumann, Ueber *Dampfspannungen einiger chemischen Verbindungen und deren Bestimmung.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 33.)

Fr. Waechter, *Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 11.)

L. Troost, Ueber die *Dampfdichten.* Vf. theilt in einem Briefe an Dumas mit, dass nach seinen Beobachtungen der Dampf der Essigsäure schon bei 120° sein normales Volum annimmt, wenn man unter einem sehr geringen Drucke arbeitet. Aus dieser Beobachtung in Verbindung mit denen von Cahours über die Dampfdichte der Essigsäure bei 760 mm geht hervor, dass der von Cahours nahe beim Siedepunkte beobachtete höhere Werth auf eine rasche Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten in der Nähe derjenigen Temperatur, bei welcher der Dampf seinen Zustand ändert, zurückzuführen ist. Die Dampfdichte der Untersalpetersäure nimmt ebenfalls nahe bei 22° ihren theoretischen Werth an, wenn der Druck sehr schwach ist, dagegen scheint die für den Schwefel beobachtete höhere Dichte nach des Vf's. Versuchen bei 360—440° unter schwachem Drucke auf eine polymere Condensation der Moleküle zurückgeführt werden zu müssen. (C. r. **86**. 331.)

Ad. Wurtz, Ueber die *Dissociation des Chloralhydratdampfes.* Wurtz hat früher gezeigt, dass krystallisirtes oxalsaures Kali bei Temperaturen von 79 und 100° an Chloralhydratdampf kein Wasser abgiebt (1877. 377. 504). Jetzt hat er durch neuere Versuche constatirt, dass wasserfreies oxals. Kali in einer Atmosphäre von Chloralhydratdampf, in welcher die Spannung des Wasserdampfes die Dissociationsspannung des Salzes bedeutend übertrifft, langsam Wasser aufnimmt. Die Versuche wurden bei 100° ausgeführt, und zwar zwei nebeneinander derart, dass die eine Röhre Chloralhydratdampf von der Spannung T, die andere ein Gemenge von Luft und Wasserdampf zu gleichen Theilen ebenfalls von der Spannung T enthielt. Die Spannung des Wasserdampfes war demnach in beiden Fällen gleich $\frac{T}{2}$. Ein drittes Rohr endlich war der Vergleichung halber mit einem gleichen Volum Chloroformdampf gefüllt. In allen Fällen fand eine Druckverminderung statt, in Folge deren das Quecksilber stieg, und zwar:

	Dauer	im Chloralhydratdampf	in feucht. Luft	in feuchtem Chloroform
1. Versuch	11 Stdn.	13,2 mm	16,2 mm	— mm
2. „	33	34,5	37,3	—
3. „	10	20,9	—	21,3

Hieraus ergiebt sich, dass der Chloralhydratdampf ganz ebenso wirkt wie eine andere

Atmosphäre, welche das gleiche Volum freien Wasserdampfes enthält, und deshalb betrachtet Vf. diese Versuche als eine Bestätigung dafür, dass der Chloralhydratdampf in der That dissociirt ist. (Naturf.-Vers. zu München 1877; Ber. Chem. Ges. **10**. 2222.)

Berthelot, Einige *Fundamentalgrössen der Thermochemie.* (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 5; C.-Bl. 1877. 314.)

Berthelot, Thermische Untersuchungen über die *Jodsäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] 20; C.-Bl. 1877. 346.)

Berthelot, Ueber die *Bestimmung der Schmelzungswärme.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 564; C.-Bl. 1877. 769.)

Berthelot, Ueber die *Wärmeentwickelung bei der Bildung chemischer Verbindungen im Gaszustande: Säureanhydride und Wasser.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 529; C.-Bl. 1877. 590.)

Berthelot, *Thermische Untersuchung über das Chloral und sein Hydrat.* (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 536; C.-Bl. 1877. 616.)

3. Anorganische Chemie.

A. Ditte, Einige Eigenschaften der *Borsäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 67; C.-Bl. 1878. 66.)

C. Fronmüller, Ueber einige *Doppelsalze des Thalliumcyanürs*: Cyansilberthallium, Cyanzinkthallium, Cyanquecksilberthallium, Kobaltidcyanthallium, Thalliumcyanürcyanid. (Ber. Chem. Ges. **11**. 91.)

Isambert, Ueber die *Dissociation des kohlensauren Baryts.* Der kohlensaure Baryt wird durch Erhitzen allein kaum zersetzt; Abich hat indess gezeigt, dass er sich im Schmiedefeuer kaustisch brennt. Wenn das Carbonat mit Kohle gemischt ist, so geht die Zersetzung leichter von Statten und es genügt schon Dunkelrothgluth, um es unter Entwickelung von Kohlenoxyd in Baryt zu verwandeln, während bei dieser Temperatur ohne Anwendung von Kohle keine wahrnehmbare Zersetzung stattfindet. Diese Einwirkung der Kohle erklärt sich, wenn man annimmt, dass die Kohle um das Carbonat eine Atmosphäre erhält, in welcher die Spannung der Kohlensäure constant gleich Null ist, wodurch dann die Zersetzung, welche nur bei einer sehr geringen Spannung dieses Gases eintritt, continuirlich fortgehen kann. Vf. hat diese Ansicht auf experimentellem Wege zu begründen gesucht, indem er über reinen kohlensauren Baryt, welcher in einem Platinschälchen in einer Röhre erhitzt wurde, ein indifferentes Gas, z. B. Stickstoff, Kohlenstoff oder atmosphärische Luft, leitete. Die Porcellanröhre war innen glasirt u. die Gase vorher vollständig getrocknet und von Kohlensäure befreit. Nach ihrem Austritte aus der Röhre wurden sie durch Barytwasser geleitet und sobald das Rohr bis zur Rothgluth erhitzt war, begann eine Fällung von kohlens. Baryt, welche sich so lange fortsetzte, als der Gasstrom dauerte. Um wenigstens annähernd die Tension des kohlens. Gases zu bestimmen, wurde über das Carbonat ein so langsamer Stickstoffstrom geleitet, dass in 86 Minuten nur 1 l Gas passirte. Während dieser Zeit waren 255 mg kohlens. Baryt abgeschieden, was 3 p. c. Kohlensäure und einer Spannung von 22 mm Quecksilber entspricht. Man kann daher sagen, dass der kohlensaure Baryt sich ebenso gut wie der kohlensaure Kalk durch die Wärme zersetzt u. dass die Spannung des Gases, welches er bei der Schmelzhitze des Kupfers entwickelt, eine Spannung besitzt, welche grösser ist als 20 mm. Damit übrigens kein Zweifel an der Richtigkeit des Versuches übrig bleibe, hat Vf. direct nachgewiesen, dass der Baryt dabei partiell in kaustischen Baryt umgewandelt worden ist. (C. r. **86**. 332.)

A. Lamy, Ueber die *Löslichkeit des Kalkes in Wasser.* Die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche haben Folgendes ergeben. Die Löslichkeit des Kalkes ist je nach der Abstammung, der Molecularaggregation, der Temperatur, bei welcher er bereitet wurde, der Zeit, in welcher er mit dem Wasser in Berührung bleibt, und endlich der Temperatur, der man die Kalkmilch aussetzt, um die Lösung zu bewirken, verschieden. Am wenigsten löslich ist derjenige Kalk, welcher aus Carbonat bereitet ist, das man durch Fällen von Nitrat mittels kohlensauren Ammoniaks dargestellt hat, am löslichsten der durch Glühen von Kalkhydrat, Marmor oder Nitrat erhaltene. Das krystallisirte Hydrat löst sich in der Nähe von 0° nur äusserst langsam. Mehrere successive Waschungen des Kalkes, sowie eine blosse Temperaturerhöhung der Kalkmilch auf 30—45° vermindern sofort die Löslichkeit, während durch die Entwässerung oder durch Erhitzen zur Rothgluth die Löslichkeit dauernd erhöht wird. In besonders hohem Grade wird dieselbe durch mehrstündiges Kochen der Kalkmilch vermindert. Diese Wirkung verliert sich mit der Zeit nur bei gebranntem Marmor, der mehrere Monate lang im Wasser vertheilt bleibt. Die Löslichkeit verschiedener Sorten von gebranntem Kalke, welche anfänglich sehr ungleich ist, gleicht sich nach einer Zeit von 3—6 Monaten aus. Bei 100° sind die Differenzen weniger gross. Das krystallisirte Hydrat, welches über 60° entsteht, hat dieselbe Zusammensetzung (CaO,HO), dieselbe Krystallform (flache reguläre Prismen) und nahezu dieselbe Dichte (2,236) als das bei gewöhnlicher Temperatur entstandene Hydrat. Endlich ist zu bemerken, dass der Ge-

halt eines Kalkwassers durch Filtriren vermindert wird, indem das Filtrirpapier Kalk absorbirt. Folgende Tabelle giebt an, welche Mengen Kalk in 1000 g Lösung enthalten sind. Die Rubrik A bezieht sich auf ein Präparat, welches durch Glühen von aus Nitrat gefälltem Carbonate erhalten wurde, B ist geglühter Marmor und C entwässerter oder zur Rothgluth erhitzter Kalk:

Temperat.	AB	C	Temperat.	A	B	C
0°	1,362 g	1,381 g	1,430 g	45°	0,996 g	1,005 g	1,033 g
10	1,311	1,342	1,384	60	0,844	0,868	0,885
15	1,277	1,299	1,348	100	0,562	0,576	0,584
30	1,142	1,162	1,195				

(C. r. **86**. 333.)

E. Guimet, Ueber die *Bildung der Ultramarine* und deren Färbung. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 102; C.-Bl. 1878. 85.)

W. Roberts, Ueber die *Schmelzbarkeit, Scheidung und Dichte gewisser Legirungen von Silber und Kupfer und von Gold und Kupfer*. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 111.)

4. Organische Chemie.

H. Brunner und **R. Brandenburg**, Ueber die *Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylenchlorür*. Die Vff. theilen in Bezug auf ihre letzte Notiz (1877. 722) mit, dass sie jetzt das Auftreten von Wasserstoff bei der dort beschriebenen Reaction constatirt haben. (Ber. Chem. Ges. **11**. 61.)

M. Conrad, Ueber die Einwirkung von *Natrium auf Aethoxacetsäureäthylester*. Diese Einwirkung scheint ganz der des Natriums auf Aethylacetat zu entsprechen, so dass der dabei entstehende Körper $C_{10}H_{16}O_5$ *Aethoxacetyläthoxacetsäureester*, $CH_2OC_2H_5.CO.CHOC_2H_5.COOC_2H_5$, ist. (Ber. Chem. **11**. 58.)

A. Villiers, Untersuchungen über die *Melezitose*. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 433; C.-Bl. 1877. 179.)

Berthelot, Bemerkungen über die *Constitution der isomeren Rohrzucker*. (Ann. Chim. Phys. [5] **12**. 437; C.-Bl. 1877. 179.)

Osc. Jacobsen, Ueber *Xylolsulphonsäuren u. Xylenole*: 1,3,4 Metaxylolsulphonsäure, 1,2,3 Metaxylolsulphonsäure, Paraxylolsulphonsäure; 1,3,4 Metaxylenol, 1,2,3 Metaxylenol, Paraxylenol, 1,2,4 Orthoxylenol. (Ber. Chem. Ges. **11**. 17.)

J. Radloff, Ueber einige *Derivate der Pseudocumolsulphonsäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 32.)

G. Schultz, Ueber *Benzerythren*. Beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre bildet sich ein bei 266° schmelzender Körper, für welchen Vf. den obigen Namen vorschlägt. (Berthelot hat früher mit demselben Namen die höher als Diphenylbenzol [von ihm Chrysen genannt] siedenden ungenügend charakterisirten Antheile bezeichnet, welche bei Einwirkung von starker Hitze auf Benzol entstehen.) Derselbe ist nicht mit dem von P. Rasenack beschriebenen Parachrysen (Schmelzp. 310—320°) identisch. Seine Formel ist $C_{34}H_{18}$, so dass hier wahrscheinlich ein Isomeres des Triphenylbenzols vorliegt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 951.)

Th. Carnelley, *Oxydation von Ditolyl*. (J. Chem. Soc. 32. (1877. **2**.) 653; C.-Bl. 1878. 38.)

Aug. Reuter, Ueber das *Pseudocumenol und über die Constitution der Pseudocumolsulphonsäure, des Durols* etc. (Ber. Chem. Ges. **11**. 29.)

C. F. Mabery und **C. Loring Jackson**, Ueber *Parajodbenzylverbindungen*: Parajodbenzylbromid, Parajodbenzylalkohol, Parajodbenzylcyanid, Parajod-α-Toluylsäure, Parajodbenzylamine, Parajodbenzylsulphocyanat. (Ber. Chem. Ges. **11**. 55.)

W. Thörner und **Th. Zincke**, Ueber *Pinakone* und *Pinakoline*. 2. Mitth. (vgl. 1877. 725.) *Benzpinakolin*, welches aus Benzpinakon durch Einwirkung wasserentziehender Mittel entsteht, wurde jetzt auch direct aus Benzophenon durch Einwirkung von Zink und Salzs. erhalten. Dabei entsteht, wenn man die Reaction zu früh unterbricht, oder mit zu verdünnter Lösung arbeitet, ein zweiter gleich zusammengesetzter Körper, welcher ohne Frage dem α-Tolylphenylpinakolin Thörner's entspricht. Das Benzophenon verhält sich demnach Zink u. Salzs. gegenüber genau wie das p-Tolylphenylketon; es liefert zwei isomere Verbindungen, welche um H_2O ärmer sind, wie das entsprechende Pinakon: α- und β-Benzpinakolin. — Die Vff. theilen ferner mit, dass bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzophenon wiederholt das Auftreten grösserer Mengen von Benzpinakon beobachtet wurde, woraus hervorgeht, dass Pinakone als Zwischenproducte der directen Bildung von Pinakolinen aus Ketonen entstehen können. (Ber. Chem. Ges. **11**. 65.)

Ch. Rudolph, Ueber die *Einwirkung von Jod auf den phenylirten weissen Präcipitat*, NC_6H_5HHgCl (s. Forster 1874. 298). Hierbei entstehen Mono- und Dijodanilin. Letzteres krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 96° schmelzen, sehr leicht löslich in

Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol, mässig löslich in kaltem Alkohol sind. Es wurden verschiedene Salze und Derivate desselben dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 11. 78.)

A. Pinner und **Fr. Klein**, *Umwandlung der Nitrile in Amide.* 2. Mitth. (Forts. von S. 40.) Bei der a. a. O. erwähnten Einwirkung von Ammoniak auf den salzsauren Benzimidoisobutyläther wurde ausser den dort angegebenen Producten in geringer Menge noch ein krystallinischer, bei 231° ohne Zersetzung schmelzender Körper erhalten, dessen nähere Untersuchung die Zusammensetzung des Benzonitrils ergab. Der Körper ist daher als ein polymerisirtes Benzonitril zu betrachten u. erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem zuerst von Cloez erhaltenen *Kyaphenin*. — Es folgen hierauf nähere Mittheilungen über das bei jener Reaction entstehende salzsaure *Benzimidoamid*. Dieses Salz giebt mit Natronlauge zersetzt die freie Base $C_6H_5C(NH)(NH_2)$, welche bei 75—80° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen unter Ammoniakabspaltung in Kyaphenin u. Benzonitril übergeht. Durch Einwirkung von Silbernitrat wurde die Silberverbindung des Benzimidoamids, $(C_6H_5C(NAg)(NH_2)$, und durch Einwirkung von Jodäthyl das jodwasserstoffsaure Salz eines äthylirten Amidoimides erhalten; Essigsäureanhydrid wirkte nach der Gleichung $2\,C_7H_8N + C_4H_6O_3 = C_{14}H_{12}N_2 + C_2H_3ONH_2 + C_2H_4O_2$. Der dabei entstandene Körper $C_{14}H_{12}N_2$ könnte als *Dibenzenylimidoimid* bezeichnet werden: $C_6H_5C(NH)-(NH)—(NH)CH_5C_6$, und steht zu dem Benzimidoamid in derselben Beziehung wie Biuret zu Harnstoff. — Der bei der oben genannten Reaction gleichfalls auftretende *Benzimidobutyläther* giebt mit Jodäthyl Kyaphenin und eine harzige Masse, die nicht näher untersucht werden konnte. Mit Essigsäureanhydrid wurde nach der Gleichung

$$C_6H_5C(NH)OC_4H_9 + (C_2H_3O)_2 = C_6H_5C(NH)OC_2H_3O + C_2H_3O_2C_4H_9$$

Butylacetat und Benzimidoacetat erhalten; letzteres ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 216° u. zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° noch nicht. Wird der salzs. Benzimidobutyläther mit freier salpetriger Säure behandelt, so erhält man eine schön krystallisirte Substanz, welche vielleicht die zu erwartende Nitroverbindung ist; mit conc. Schwefelsäure giebt er das primäre schwefelsaure Salz $C_6H_5C(NH)OC_4H_9.H_2SO_4$. Schliesslich theilen die Vff. mit, dass sie durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Essigsäure, Wasser und Benzonitril salzsaures *Benzamid*, und durch Einleiten von HCl in eine Mischung von Chloralhydrat und Benzonitril die bereits bekannte additionelle Verbindung von Chloral mit Benzamid, $CCl_3CHO + C_6H_5CONH_2$ erhalten haben. Die früher (a. a. O.) ausgesprochene Vermuthung über die Constitution der von Hepp und Spiess beschriebenen Verbindungen erklären die Vff. jetzt auf Grund weiterer Erfahrungen für unbewiesen und geben der von Hepp aufgestellten Formel den Vorzug. (Ber. Chem. Ges. 11. 4.)

W. H. Perkin, Ueber einige *von Homologen der Zimmtsäure abstammende Kohlenwasserstoffe*, und über das *Anethol und dessen Homologen*. (J. Chem. Soc. **32**. (1877. 2) 660; C.-Bl. 1878. 70. 86.)

A. Breuer und **Th. Zincke**, Ueber die *aus Hydro- und Isohydrobenzoin durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entstehenden Körper*. Vgl. C.-Bl. 1877. 99. (Ber. Chem. Ges. 11. 721)

W. Hammerschlag, *Anthrachinoncarbonsäure*, *Oxyanthrachinoncarbonsäure und Alizarincarbonsäure*. (Ber. Chem. Ges. 11. 82.)

E. Paternò und **P. Spica**, Ueber das *Betulin*. Die Vff. haben das Betulin mit Phosphorsäureanhydrid destillirt und aus dem Destillat, welches zwischen 140 und 300° überging, eine zwischen 245 und 250° siedende Fraction abgeschieden, welche die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes, $C_{11}H_{16}$, hatte. Sie vermuthen, dass eine von Hausmann (1876. 725) bei der trocknen Destillation des Betulins erhaltenes bei 243° siedendes Oel derselbe Körper gewesen sei. (Gazz. chim. **7**. 508; Ber. Chem. Ges. 11. 153.)

A. P. N. Franchimont, Ueber das *Betulin*. Durch vorstehende Mittheilung veranlasst theilt Vf. mit, dass in seinem Laboratorium Wigmann schon seit einiger Zeit mit der Untersuchung des Betulins beschäftigt und bereits zu verschiedenen Resultaten gelangt ist. (Ber. Chem. Ges. 11. 55.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Hoppe-Seyler, Antwort auf erneute Angriffe von M. Traube. S. 71. (Ber. Chem. Ges. 11. 62.)

Alb. Fitz, Ueber *Schizomyceten-Gährungen*. Nachträge zur zweiten Mittheilung 1877. 261. (Ber. Chem. Ges. 11. 42.)

R. Warington, Ueber *Nitrification der Ackererde*, ein Bericht über Versuche aus dem Laboratorium von Rothamsted. Man nimmt gewöhnlich an, dass durch die Verwesung organischer stickstoffhaltiger Körper, wenn sie mit porösem Erdreich in Berührung kommen, nothwendig Salpetersäure entstehen muss. Indess ist diese Ansicht noch nie durch genaue Versuche bewiesen worden. Im vergangenen Jahre haben Schlösing und Müntz Versuche mitgetheilt, aus denen sie schliessen, dass die Nitrification durch ein organisches Fer-

ment veranlasst wird (1877. 247). Die Wichtigkeit des Gegenstandes hat den Vf. veranlasst, denselben weiter auf experimentellem Wege zu verfolgen. Um den Einfluss antiseptischer Dämpfe auf die Nitrification festzustellen, wurden vier Röhren mit feuchter Gartenerde theilweise gefüllt. Durch die erste leitete man Ammoniakgas, durch die zweite Luft, welche zuvor durch einen mit Carbolsäure befeuchteten Schwamm gegangen war, durch die dritte und vierte ebenfalls Luft, welche Dämpfe von Schwefelkohlenstoff resp. Chloroform enthielt. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt und zuletzt die Menge der im Boden enthaltenen Nitrate bestimmt. Folgendes sind die Resultate, welche nach Verlauf von 39 bis 46 Tagen erhalten wurden. In Millionen Theilen lufttrocknen Bodens ist enthalten Stickstoff in Form von Nitraten:

	1. Versuchsreihe:	2. Versuchsreihe:
Ursprünglicher Boden	6,12	8,91
Nach Durchleitung von Luft	40,87	50,86
„ „ „ „ mit Carbolsäure . .	17,20	40,77
„ „ „ „ „ Schwefelkohlenstoff	6,70	9,75
„ „ „ „ „ Chloroform . . .	9,48	7,86

Hiernach sind Schwefelkohlenstoff und Chloroform bezüglich der Verhinderung der Nitrification am wirksamsten. — Weitere Versuche wurden angestellt, um zu finden, ob man die Nitrification einleiten könne durch Zusatz einer bereits in diesem Zustande begriffenen Substanz. Nach verschiedenen vergeblichen Proben gelang es dem Vf., den ganzen Ammoniakgehalt eines Salzes vollständig zu nitrificiren. 4 Flaschen wurden mit einer Lösung von Chlorammonium (1 ccm = 0,025 mg. Ammoniak), die mit etwas saurem phosphorsauren Kalium versetzt war, fast ganz gefällt. In zwei dieser Flaschen brachte man ungefähr 1 g eines guten Wiesenbodens. Die eine von diesen beiden Flaschen sowie eine der blos mit Lösung gefüllten wurden ins Licht gestellt, die anderen beiden in völlige Dunkelheit gebracht. Nach drei Monaten war die mit Erde versetzte Lösung, welche in der Dunkelheit gestanden hatte, sehr reich an Salpetersäure und frei von Ammoniak. Die anderen drei enthielten viel Ammoniak und keine Salpetersäure. 1 ccm Flüssigkeit aus der ersten Flasche wurde nun zu den beiden nicht mit Erde versetzten Lösungen gebracht und davon wieder die eine im Dunkeln, die andere im Lichte stehen gelassen. Ferner setzte man einer jeden Flasche 5 mg saures weinsaures Kali zu (an Stelle der organischen Substanz). Nach zwei Monaten enthielt die im Dunkeln aufbewahrte Lösung wieder reichliche Mengen von Salpetersäure, während die andere nicht nitrificirt war. Durch diese Versuche werden die Beobachtungen von Schlösing und Müntz vollkommen bestätigt und dazu noch die Thatsache festgestellt, dass die Salpeterbildung nur in der Dunkelheit erfolgt. (Chem. N. 36. 263.)

F. Hoppe-Seyler, Weitere Mittheilungen über die *Eigenschaften des Blutfarbstoffes.* (Z. f. physiol. Chem. 1. 121.)

O. Schmiedeberg, Ueber die *Darstellung der Para-Nuss-Krystalle.* (Z. f. physiol. Chem. 1. 204.)

D. Szabó, Beiträge zur Kenntniss der *freien Säure des menschlichen Magensaftes.* Der Magensaft des Menschen enthält Milchsäure und Salzsäure; es giebt Fälle, die vielleicht dem dyspeptischen Zustande entsprechen, wo der Magensaft nur Milchsäure und keine Salzsäure enthält. Die Gegenwart von Salzsäure schliesst die Anwesenheit von Milchsäure nicht aus; es giebt dagegen Fälle, wo Salzsäure die alleinige freie Säure des Magensaftes bildet. (Z. f. physiol. Chem. 1. 140.)

Lubawin, Ueber die *chemische Natur des Nucleïns aus dem Caseïn der Kuhmilch.* Die Darstellung des Nucleïns geschah in folgender Weise. Käufliches Caseïn, in einem Extractionsapparate vom Fette befreit, wurde im Luftbade bei 40° mit künstlichem Magensafte behandelt. Der Magensaft wurde durch Stehenlassen der zerkleinerten Schleimhaut des Schweinemagens, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen, mit 0,3proc. Salzsäure präparirt. Auf je 100 g Caseïn wurde $^1/_2$ l des so bereiteten Magensaftes genommen und die Verdauung in verschiedenen Fällen verschieden lange (24—149 Stunden) fortgesetzt, wobei die Mischung von Zeit zu Zeit umgerührt wurde. Den resultirenden Niederschlag filtrirte man ab, wusch ihn mit viel heissem und kaltem Wasser aus, behandelte alsdann mit 1 proc. Natriumcarbonatlösung, filtrirte und fällte das Filtrat mit schwacher Salzsäure aus. Den dabei entstandenen Niederschlag wusch man wieder mit kaltem und heissem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Das Auswaschen mit Aether erwies sich übrigens als überflüssig. Das in dieser Weise bereitete Nucleïn diente zu den nachstehenden Versuchen.

Vor Allem veranstaltete der Vf. einige Experimente, welche den Zweck hatten, die Frage zu lösen, ob das Nucleïn nicht phosphorsaures Caseïn ist, worauf aus den analytischen Daten geschlossen werden konnte. In dieser Absicht unterwarf er eine Lösung des Nucleïn in überschüssigem Natriumcarbonat der Dialyse. Es zeigte sich aber, dass Spuren von Phosphorsäure erst nach dem Eintritte einer Zersetzung des Nucleïns ins Diffusat übergingen. Nicht erfolgreicher waren auch Versuche, das Nucleïn synthetisch herzustellen. Zu diesem

Zwecke wurde Caseïn in phosphorsaurem Natron aufgelöst und die Phosphorsäure aus dieser Lösung mittels einer Mischung von $MgSO_4$,NH_4Cl und NH_3 ausgefällt, wobei beinahe alle genommene Phosphorsäure (nämlich 0,0682 g statt 0,0699) zurückerhalten wurde. Hätte sich dabei Nucleïn gebildet, so könnte dies nicht Platz haben, da die besagte Mischung die im Nucleïn enthaltene Phosphorsäure nicht niederschlägt. Anders als das Nuclein verhält sich diese Lösung des Caseïns in phosphorsaurem Natron auch gegen Salzsäure. Behandelt man nämlich dieselbe tropfenweise mit 1proc. Salzsäure, so verschwindet der durch die ersten Tropfen hervorgebrachte Niederschlag bei weiterem Zusatz derselben. Die entstandene Lösung giebt einen Niederschlag bei vorsichtigem Neutralisiren mit NH_3 oder nach Zugabe 10proc. Lösungen von NH_4Cl oder NaCl. Diese Erscheinung zeigt das Nucleïn nicht. Der in einer Lösung des Nucleïns in schwachem phosphorsauren Natron durch die ersten Tropfen Salzsäure besagter Concentraction hervorgebrachte Niederschlag löst sich bei weiterem Zusatz derselben nicht wieder auf. Diese Versuchsergebnisse sprechen also gegen die Anschauung, nach welcher Nucleïn phosphorsaures Caseïn ist. Alsdann wurde dargethan, dass Nucleïn kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch wenigstens zweier verschieden zusammengesetzter Verbindungen ist. Wird nämlich Nucleïn in einprocentiger Salzsäure ausgefällt, so werden Fractionen von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Der Gehalt an P nimmt von der ersten zu der dritten Fraction hin zu, der des Eisens hingegen ab. So wurde z. B. gefunden:

Fractionen.	$Fe_2O_3.P_2O_5$		P	
1	0,91	1,14 p. c.	1,12	1,07 p. c.
2	0,80	0,96 „	2,11	1,71 „
3	0,59	0,74 „	3,07	2,45 „

Bei einem dritten Versuche wurde Nucleïn mit einer Quantität 1proc. Natriumcarbonatlösung behandelt, welche zur Auflösung des gesammten genommenen Nucleïns nicht ausreichte. Das dabei in Lösung übergegangene Nucleïn enthielt 3,90 p. c. P und 0,82 p. c. $Fe_2O_3P_2O_5$, während das ungelöst gebliebene Präparat einen Gehalt von 2,84 p. c. P und 1,12 p. c. $Fe_2O_3.P_2O_5$ zeigte. Die einzelnen Fractionen unterscheiden sich auch in anderer Hinsicht. Wenn man nämlich zur Ausfällung einer jeden von den 3 Fractionen annähernd dieselbe Menge Salzsäure nimmt, so übertrifft der erste Niederschlag an Grösse stets den zweiten, und dieser seinerseits den dritten. Hieraus muss gefolgert werden, dass das Aequivalent der Säure, welche zuerst ausgefällt wird, grösser ist, als dasjenige der sich später niederschlagenden. In einigen Fällen war die Farbe der letzteren Fractionen weniger gelblich als die der ersteren, was vielleicht mit dem Gehalte an Eisen im Zusammenhange steht. Ebenso verschieden ist die Färbung der Lösungen dieser Fractionen in concentrirter Schwefelsäure. Das Reagens von Millon gab mit allen 3 Fractionen rothe Niederschläge, jedoch wurde die Farbe derselben von der ersten Fraction zur dritten hin merklich heller. Auch der Gehalt an C und N ist in den einzelnen Fractionen nicht derselbe. Der Kohlenstoffgehalt schwankt von der ersten Fraction zu der dritten hin zwischen 46,4 p. c. und 49,7 p. c.; der Gehalt an H zwischen 6,4 und 6,9 p. c. und an N zwischen 13,8 und 14,6 p. c. Es ergiebt sich also, dass die ersten Fractionen ärmer an P und reicher an C und N sind als die letzteren, während ihr Gehalt an O von der ersten Fraction an grösser wird. Dieses Zunehmen steht mit dem Umstande, dass die letzteren Fractionen, da sie später durch Mineralsäuren verdrängt werden, einen schärfer ausgeprägten sauren Charakter haben als die ersteren, vollkommen im Einklange. Aus allen diesen Versuchsergebnissen könnte gefolgert werden, dass Nucleïn kein chemisches Individuum vorstellt, wenn Mischer nicht beobachtet hätte, dass Nucleïne in alkalischen Lösungen höchst unbeständig sind. Diese Beobachtung giebt Anlass zu der Vermuthung, der verschiedene Phosphorgehalt der einzelnen Fractionen rühre von einer stattgefundenen Zersetzung des Nucleïns her. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurde folgender Versuch veranstaltet. Eine abgewogene Quantität des Nucleïns wurde in 1proc. Natriumcarbonatlösung aufgelöst und ein Theil der Lösung sogleich mit überschüssiger Salzsäure, der andere aber erst nach 4tägigem Stehenlassen der Lösung, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen ausgefällt. Die Niederschläge wurden gewogen und erwiesen sich als gleich gross. Ebenso stellte es sich heraus, dass der Phosphorgehalt in den Niederschlägen derselbe bleibt, ob man das Nucleïn sogleich, oder erst 8 Tage nach der Bereitung der Lösung ausfällt. Die Zusammensetzung des Nucleïns hängt auch von der Dauer der Behandlung des Caseïns mit künstlichem Magensafte und von der Stärke desselben ab. So wurden in Fällen, wo die Behandlung 1—4 Tage dauerte, Nucleïnpräparate, welche 2—3 p c, P enthielten, und nach einer 25tägigen Verdauung ein Präparat, dessen Phosphorgehalt = 4,37 p. c. war, enthalten. Die Isolirung der einzelnen chemischen Individuen, welche in dem Nucleïn erhalten sind, mit Hülfe des fractionirten Ausfällens gelang nicht aus folgenden Ursachen: 1. Die Ausbeute des Nucleïns ist sehr gering, so wurde von dem soeben erwähnten Präparate, welches 4,37 p. c. P enthielt, nur 0,5 g aus 300 g Caseïn erhalten; 2. die Lösung des Nucleïns in Natriumcarbonat erleidet eine Veränderung, wodurch die Fähigkeit, durch Säuren ausgefällt zu werden, eingebüsst wird; 3. das Fractioniren scheint die in dem Nucleïn enthaltenen, chemischen Verbindungen höchst unvoll-

kommen von einander zu trennen. Die Reinigung vermittels des Magensaftes kann auch nicht verwendet werden, da Nucleïn von demselben zwar schwerer als Caseïn aufgenommen wird, aber in ihm durchaus nicht vollkommen unlöslich ist. Versuche, das Nucleïn auf anderen Wegen rein zu gewinnen, schlugen bis jetzt fehl. Nucleïn hat einen deutlich ausgeprägten sauren Charakter; es röthet Lackmus, zersetzt unter merklicher Kohlensäureentwickelung Natriumcarbonatlösungen und verdrängt sogar $C_2H_4O_2$ aus Natriumacetat, was daraus zu ersehen ist, dass eine Lösung des Nucleïns in diesem Salze einen deutlichen Geruch nach $C_2H_4O_2$ entwickelt. Eine solche Lösung giebt Niederschläge mit den Zink-, Kupfer- und Bleisalzen; charakteristisch ist die Bleiverbindung des Nucleïns. Wird zu einer Lösung des Nucleïns in Natriumacetat eine Lösung des neutralen essigsauren Bleies hinzugesetzt, so fällt ein weisser, körniger Niederschlag aus, welcher sich gut auf dem Gefässboden absetzt, leicht durch Decantation sich auswaschen lässt und leicht filtrirbar ist. Die Ausscheidung ist jedoch keine vollkommene; selbst durch überschüssiges Bleiacetat wird nicht alles Nucleïn ausgefällt. Beim Glühen hinterlässt diese Verbindung orthophosphorsaures Blei, dem kein freies Bleioxyd beigemengt ist und welches den gesammten Phosphorgehalt des Nucleïns repräsentirt, weshalb letzterer auf diesem Wege ausfindig gemacht werden kann. Wird aber eine Lösung des Nucleïns in Natriumacetat fractionsweise mit nichtüberschüssigem Bleiacetat behandelt, so werden Niederschläge erhalten, deren Bleigehalt verschieden ist. (Ber. Chem. Ges. **10.** 2237.)

O. Lassar, Ueber *irrespirable Gase.* (Z. f. physiol. Chem. **1.** 165.)

von Longo, Ueber das *Verhalten des Asparagins und der Bernsteinsäure im Organismus.* Des Vfs. Versuche haben ergeben, dass Asparagin und Bernsteinsäure im Organismus vollständig zerlegt werden. Für Bernsteinsäure ist dies schon durch Baumann nachgewiesen worden. (Z. f. physiol. Chem. **1.** 213.)

W. Drosdoff, Ueber die *Resorption der Peptone, des Rohrzuckers und der Indigoschwefelsäure vom Darmcanale aus und ihren Nachweis im Blute der vena portae.* Im Blute der vena portae ist unverändertes Pepton während der Verdauung nachweisbar, wenn auch oftmals nur in Spuren. Sofort nach dem Ablassen der Pfortader enthält das Blut derselben mehr Pepton, als wenn es vor dem Zufügen von Alkohol einige Zeit lang gestanden hat; das Pepton scheint also vom Blute selbst allmälig chemisch umgewandelt zu werden. Es ist selbstverständlich, dass der hier geführte Nachweis des Ueberganges unveränderten Peptons aus dem Darminhalte in das Pfortaderblut nicht ausschliesst, dass ein Theil vom Pepton während des Ueberganges bereits in andere Eiweissubstanzen umgewandelt wird. – Rohrzucker wird zum grössten Theile unverändert im Darme resorbirt und findet sich in bedeutender Menge in der Pfortader. Er geht wahrscheinlich unter dem Einflusse von Ferment allmälig in Trauben- und Fruchtzucker über und auch diese verschwinden bald, offenbar durch Fermentwirkung. Es lässt sich aber keine Regel bezüglich der Schnelligkeit der Veränderungen des Rohrzuckers sowie des Trauben- und Fruchtzuckers aufstellen. – Indigcarmin wird vom Blute der vena portae resorbirt. Die Quantität des im Blute der vena portae enthaltenen Indigcarmins ist natürlich zu gleicher Zeit viel kleiner als im Darmcanale, aber, und das ist gewiss von Interesse, auch viel kleiner als im Harne. Indigcarmin dringt vom Darmcanale aus wahrscheinlich in alle Gewebe ein, aber wird, da diese alkalisch reagiren nicht festgehalten; nach dem Tode wird sich dies bei vielen ändern. (Z. f. physiol. Chem. **1.** 216.)

W. Drosdoff, Vergleichende chemische *Analyse des Blutes der vena portae und der venae hepaticae.* Das Pfortaderblut ist reicher an festen Stoffen als das der Lebervenen. Bei vier Versuchen mit Hunden ergaben sich folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Pfortaderblut	24,336	22,385	21,848	27,420
Lebervenenblut	22,641	22,079	20,851	25,661

Dieses Resultat ist nicht zu erklären und sind weitere Bestätigungen dafür erforderlich. Ferner zeigte das Lebervenenblut in allen vier Fällen einen höheren Gehalt an Cholesterin sowohl als auch an Lecithin:

	Cholesterin				Lecithin			
	I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
Pfortaderblut	0,0976	0,1526	0,0787	0,259	0,0867	0,0740	0,0354	0,245
Lebervenenblut	0,4510	0,3324	0,3051	0,273	0,3449	0,1613	0,1695	0,290

Im Gegensatze hierzu ist das Blut der Pfortader reicher an Fetten:

Pfortaderblut	0,3277	0,4892	0,6236	0,5750
Lebervenenblut	0,0555	0,0743	0,1117	0,0970

Hier bleibt nur übrig anzunehmen, dass das Pfortaderblut der Leber Fette zuführt, welche in ihr zurückbleiben, dass ferner in der Leber Cholesterin und Lecithin gebildet und nicht allein, wie bekannt, reichlich in der Galle ausgeschieden werden, sondern zum Theil in das Blut übergehen. Auf andere Differenzen sei hiermit verwiesen. (Z. f. physiol. Chem. 1. 233.)

A. Bókay, Ueber die *Verdaulichkeit des Nucleïns und Lecithins*. Das Nucleïn wird durch keines der Verdauungsfermente angegriffen und ist höchst wahrscheinlich als ein constanter Bestandtheil der Fäcalmaterien zu betrachten, da die meisten Nahrungsmittel Nucleïn enthalten. Das Lecithin wird durch das Fette zerlegende Ferment des Pankreas oder Fäulnissferment im Darme in Glycerinphosphorsäure, Neurin und fette Säure gespalten; diese Zersetzungsproducte werden wenigstens theilweise (wahrscheinlich in Form von Salzen) durch den Darmcanal resorbirt, denn nach lecithinreicher Nahrung steigt die Phosphorsäureausscheidung im Harne, in den Fäcalstoffen sind aber nicht die mindesten Spuren des Lecithins oder der Glycerinphosphorsäure zu finden. (Z. f. physiol. Chem. 1. 157.)

E. Baumann und **E. Herter**, Ueber die Synthese von Aetherschwefelsäuren und das Verhalten einiger aromatischen Substanzen im Thierkörper. (Z. f. physiol. Chem. 1. 244; vgl. C.-Bl. 1877. 69.)

P. Plósz, Ueber die *Wirkung und Umwandlung des Glycerins im thierischen Organismus*. (Pflüger's Arch. **16.** 153.)

G. Colosanti, Zur Kenntniss der *physiologischen Wirkungen des Curaregiftes*. (Pflüger's Arch. **16.** 157.)

7. Analytische Chemie.

R. V. Tuson und **Edm. Neison**, Ueber die *volumetrische Bestimmung des Quecksilbers*. (J. Chem. Soc. **32.** [1877. **2.**] 679.)

E. Laufer, Methode zur *Trennung der krystallinischen Kieselsäure, besonders des Quarzes, im Gemenge mit Silicaten*. Das gepulverte Silicat wird mit überschüssigem Phosphorsalz geschmolzen, wobei die krystallinische Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. (Ber. Chem. Ges. **11.** 60.)

M. M. P. Muir, Ueber zwei *neue Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Wismuthes*. (J. Chem. Soc. **32.** [1877. **2**] 674; C.-Bl. 1878. 23.)

H. Limpricht, *Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und quantitative Bestimmung der Nitrogruppe*. In Folge einer Beobachtung von Spiegelberg wendet Vf. zur Reduction der Nitroverbindungen nicht Zinn und Salzsäure, sondern Zinnchlorürlösung an, welche Reaction weit glatter verläuft als jene. Auf diese Weise lässt sich die Nitrogruppe quantitativ bestimmen, indem man nach Vollendung der Reduction das überschüssige Zinnchlorür zurücktitrirt. **Heinzelmann** und **Altmann** sowie auch Vf. haben Bestimmungen dieser Art mit verschiedenen Nitrokörpern ausgeführt, und Letzterer beschreibt die Methode genauer. (Ber. Chem. Ges. **11.** 35. 40.)

8. Technische Chemie.

Varenne, *Darstellung des Oenolins*. Das Oenolin oder der rothe Farbstoff des Weines wurde zuerst von Glénard (1858) isolirt. Vf. empfiehlt folgendes Verfahren, nach welchem es sehr leicht gelingt, diesen Farbstoff darzustellen. Man versetzt Wein oder besser Weinhefe mit Kalkbrei, so dass ein Teig daraus entsteht, welcher alsbald eine grauschwarze Färbung annimmt. Der Brei wird auf ein Filter gebracht und die darin enthaltene Flüssigkeit durch eine Filterpumpe möglichst vollständig abgesaugt. Dann rührt man den feuchten Rückstand mit 95proc. Alkohol an und vermischt die Masse mit der zur Sättigung ausreichenden Menge Schwefelsäure. Das Oenolin, welches vom Kalk fixirt war, wird hierdurch abgeschieden und löst sich in dem Alkohol, welcher eine tief dunkelrothe Färbung annimmt. Man filtrirt und wäscht den Gyps mit warmem Alkohol aus, bis letzterer farblos abfliesst. Durch Destillation aus dem Wasserbade befreit man die vereinigten alkoholischen Filtrate von der grössten Menge des Alkohols und dampft zuletzt in der Schale zur Trockne. Auf diese Weise erhält man das Oenolin in Form eines schwarzen Pulvers, welches beim Zerreiben carmoisinroth und der gepulverten Cochenille ähnlich wird. (Statt des Kalkes kann man auch, wie Glénard gethan, basisch essigsaures Bleioxyd anwenden und im Uebrigen wie angegeben verfahren.) Das Oenolin wird gebraucht, um die Farbe feiner Weine zu erhöhen. Der Vortheil, den der Weinfabrikant hiervon hat, ist ersichtlich, indem er aus der Hefe, welche immer im Ueberflusse vorhanden ist, einen Stoff zieht, der den Werth der besseren Weine zu erhöhen geeignet ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29.** 109.)

J. M. Eder und **V. Tóth**, Ueber die *Eigenschaft des Chrysoidins, chemisch wirksame Strahlen abzuhalten*. Um die Richtigkeit der Angabe, dass das Chrysoidin nur chemisch unwirksames Licht durchlasse, zu prüfen, stellten die Vff. Beobachtungen mit einer Gelatinefolie an, welche mit Chrysoidin gefärbt war. Streifen dieser Folie und von rothem,

gelbem und grünem Glase, sowie Combinationen von je zweien dieser Gläser wurden in einen im übrigen lichtdichten Rahmen eingefügt und unter demselben eine Bromsilberemulsionsplatte dem vollen Tageslichte exponirt. Andererseits wurden die erwähnten Streifen in einen Objectivdeckel eingesetzt, welcher mit einem Portrait-Objectiv selbst durch eine lange lichtdichte Röhre verbunden war; auf der in den photographischen Apparat gelegten Emulsionsplatte wurde somit ein verkleinertes Bild der Glasstreifen erhalten. In beiden Fällen waren quer über die Streifen undurchsichtige Linien angebracht, welche das Vergleichen der entstandenen Bilder erleichterten. Zum Versuche wurde in beiden Fällen etwa 6 Stunden lang exponirt und dann alkalisch entwickelt. Es zeigte sich nun, dass die Chrysoidinfolie besser gedeckt hatte, als ein gelbes Glas und besser als ein grünes (mit Eisenoxyd und Kupferoxyd gefärbtes), dagegen war es merklich gegen actinisches Licht durchlässiger als rothes Glas. Gelbes und grünes Glas übereinandergelegt schützen besser gegen Licht als eine einfache Chrysoidinfolie. Eine doppelte Chrysoidinfolie liess etwa eben so viel Licht durch als eine dunkelrothe Glasplatte. Nach 3tägiger Exposition drang sowohl durch 3fache Chrysoidinfolien, als durch 2fach gelbes, 2fach grünes Glas Licht durch und erzeugte ein sehr merkliches Bild. Nur 3fache Gläser, welche man derartig combinirt, dass 2 gelbe und 1 grünes, oder 2 grüne und 1 gelbes angewendet werden, schützen so ausgiebig gegen Licht, dass man mit Emulsionsplatten in einem derartig geschützten Dunkelzimmer ohne Schleier befürchten zu müssen arbeiten kann. Unter derartig 3fachen Gläsern durch 3 Decembertage belichtete Emulsionsplatten gaben von allen erwähnten Combinationen den geringsten Schleier. Eine rothe und eine gelbe Glasplatte kommen den erwähnten 3fachen Glasplatten ziemlich nahe; aber die Farbe des Lichtes ist in der Dunkelkammer unangenehm. Recht gut decken auch gelbe Scheiben, welche am besten beiderseitig mit Chrysoidinlack überzogen sind.

Die Angaben über die grosse Wirksamkeit des Chrysoidins sind hiernach dahin einzuschränken, dass man durch geeignete Gläser ganz dasselbe erhalten kann. Dass aber das Chrysoidin ein ausgezeichnetes Mittel ist, sich rasch ein verlässliches Dunkelzimmer zu verschaffen, unterliegt keinem Zweifel. Die gelben Scheiben der gewöhnlichen Dunkelkammern sind meistens heller und unvollkommener wirksamer, als die von den Vff. benutzten ziemlich dunklen gelben Gläser, und in diesem Falle dürfte sich der Chrysoidinlack sehr empfehlen. Wie es mit der Lichtbeständigkeit des Chrysoidins steht, ob es im Lichte ausbleicht oder nicht, darüber kann jetzt noch keine Mittheilung gemacht werden. (Phot. Arch. 19. 13.)

Die Reinigung roher Zuckersäfte mittels Thonerdehydrat,

von

O. Kohlrausch.

Am 8. Januar hielt Hr. Geheimrath Prof. Dr. Löwig in Breslau in der Versammlung des preussisch-schlesischen Zweigvereines für Zucker-Industrie einen Vortrag über sein Verfahren der Reinigung der Zuckersäfte mittels Thonerdehydrat. Ich will kurz das Sachliche dieses Vortrages mittheilen, und bei dieser Gelegenheit auf ein Verfahren der Zuckergewinnung aus Melonen verweisen, welches mit dem von Löwig eingeschlagenen fast identisch ist.

Da ich den Vortrag persönlich nicht mit anhörte, so führe ich jene Daten an, welche mir schriftlich aus zuverlässiger Quelle übermittelt wurden.

Der Vortragende bezeichnet in der Einleitung den zur Reinigung der Zuckersäfte angewendeten und nicht ganz wieder zu entfernenden Kalk in Gemeinschaft mit den nicht entfernten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen als die Ursache, dass ca. der dritte Theil des im Safte enthaltenen Zuckers verändert (?) und als Melasse erhalten werde. Nur durch ein Scheidungsmittel, welches keine Verbindung mit dem Zucker eingehe und absolut unlöslich in dem geschiedenen Safte sei, dabei die im Rohsafte vorkommenden organischen und unorganischen Stoffe vollständig entferne, mithin die Zwischenoperationen, als Saturiren, Filtriren über Knochenkohle etc. unnöthig mache, könne die Melassenfrage gelöst werden; die Bestrebungen der Zucker-Industriellen müssten aus diesen Gründen nicht dahin gehen, den in der

Melasse enthaltenen Zucker zu gewinnen, sondern vielmehr dahin, die Bildung von Melasse zu verhindern.

Ein Mittel, in der Natur in enormer Menge verbreitet, existire, welches die Eigenschaft habe, in Folge seiner mechanischen und chemischen Attractionskraft eminent zu entfärben, sich mit Säuren, Basen u. Salzen zu verbinden, sowie eiweissartige und eine grosse Zahl stickstofffreier Verbindungen ihren wässerigen Lösungen zu entziehen; dies sei die colloidale Thonerde. Dieselbe sei bis zum heutigen Tage noch nie in einer Zuckerfabrik zur Anwendung gekommen; ja man könne behaupten, dass noch kein Liter Saft auf diese Weise geläutert wurde. Der Grund hiervon liege darin, dass es bis jetzt nicht möglich war, Thonerdehydrat in grösseren Quantitäten zu einem Preise darzustellen, welcher die Anwendung dieses Klärungsmittels im Grossbetriebe ermöglicht hätte.

Durch das nun entdeckte, in fast allen Ländern patentirte Verfahren sei die Möglichkeit geboten, das Thonerdehydrat zur Reinigung von Rohsäften zu verwenden und dies um so mehr, als das bereits gebrauchte Reagens regenerirt und in den activen Zustand leicht zurückgeführt werden könne.

Das Verfahren bestehe darin, dass die feuchte Thonerde, nachdem sie vorher mit Saft zu einem gleichförmigen Brei angerührt sei, dem Rohsafte zugesetzt und dann bis zum einmaligen Aufwallen erhitzt werde. Die Scheidung beginne bei 40° C., indem sich eine dicke dunkle Decke auf dem Safte bilde; der Saft könne dann mittels Heber abgezogen und nach stattgefundener Klärung sogleich abgedampft werden.

Der Vortragende sucht den Schwerpunkt seines Verfahrens darin, dass keine weiteren Operationen der Reinigung erforderlich sind und ferner kein lösliches Reagens behufs Klärung in den Saft hineingebracht und so künstlich Melasse erzeugt werde. —

Der Erfinder soll bereits neben seiner in Goldschmieden bei Breslau bestehenden chemischen Fabrik eine solche zur Erzeugung des Thonerdehydrates erbauen, für welche gegenwärtig die Maschinen in Halle montirt werden.

Die in der Schöller'schen Zuckerfabrik Klettendorf bei Breslau gemachten Analysen constatiren nach der Reinigung des Saftes eine Quotientverbesserung von 5 p. c. und die Massen polarisirten 85—91 p. c. bei 4—5 p. c. Feuchtigkeit; in kürzester Zeit sollen sowohl in der genannten Fabrik als auch in Rosenthal, einem ebenfalls dem Hause Schöller gehörigen Etablissement, grössere Versuche durchgeführt werden.

Da es nicht Zweck dieser Zeilen ist, Kritik zu üben und die Versuche in der Praxis bald den Werth des neuen Verfahrens feststellen werden, will ich kurz einige sachliche Bemerkungen hinzufügen.

Das Patent Löwig bezieht sich, so viel mir bekannt ist, nicht auf ein neues in der Zucker-Industrie anwendbares Verfahren, sondern auf die Herstellung von Aetzalkalien aus Thonerdenatron, ebenso von Aluminaten der alkalischen Erden aus Thonerdenatron und die Herstellung von Thonerdehydrat aus diesen Aluminaten.

Die Darstellung geschieht in der Art, dass dünner Kalkbrei zu einer warmen concentrirten Lösung von Thonerdekali oder Natron so lange zugesetzt wird, bis sämmtliche Thonerde in Verbindung mit drei Aequivalenten Kalk ausgefällt ist. Die Lösung des kaustischen Alkalis wird als besonderes Fabrikat behandelt, während der ausgesüsste Thonerdekalk zur Hälfte in Salzsäure gelöst wird, während die andere Hälfte, vorher mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, dieser Lösung allmälig zugesetzt wird. Wenn eine abfiltrirte Probe nur mehr schwache Reaction auf Thonerde zeigt, so ist die Operation als beendet anzusehen und das Thonerdehydrat hat sich ausgeschieden, während Chlorcalcium in Lösung bleibt. In derselben Weise wie Kalk lässt sich auch Baryt, Strontian oder Magnesia zur Herstellung des Thonerdehydrates verwenden.

Durch diese Darstellungsweise soll es gelungen sein, die colloidale Thonerde so preiswürdig zu produciren, dass ihre längst bekannten entfärbenden und reinigenden Eigenschaften in der Praxis der Zucker-Industrie Anwendung finden können.

Im Herbste 1876 hatte ich im Auftrage einer californischen Gesellschaft, welche sich die Darstellung von Zucker aus Melonen als Ziel gesteckt hatte, die diesbezüglichen Versuche im Laboratorium durchzuführen. Da in Wien keine Melonen mehr zu haben waren, so liess ich mir aus Triest die sogen. Bacciri di Spalato kommen, deren Saft zu den Versuchen verwendet wurde. Der Saft dieser Melonen enthielt neben 6 p. c. Rohrzucker 4—5 p. c. Fruchtzucker.

Bei den ersten Versuchen wurde in gewöhnlicher Weise der Saft mit Kalkmilch versetzt und erwärmt, dann ohne Filtration saturirt und hierauf über neues, kräftig wirkendes Spodium filtrirt. Die Säfte waren zwar blank, allein trotz der Anwendung verhältnissmässig sehr bedeutender Mengen Knochenkohle so intensiv braun gefärbt, dass das Gewinnen krystallisirender Füllmasse von vornherein zweifelhaft schien. Es wurde nach dem Einkochen eine sehr süss und angenehm schmeckende Füllmasse erhalten, Zuckerkrystalle aber schieden sich nicht ab. Die Masse wurde bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dichte zum Krystallisiren hingestellt, allein das Ziel, krystallisirten Zucker zu erhalten, wurde bei der zähen Beschaffenheit, hervorgerufen durch die Zersetzungsproducte des Fruchtzuckers in Folge Einwirkung des Kalkes, nicht erreicht.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass durch Klärung mit Kalkmilch kein Resultat erzielt werden konnte, ging ich zur Klärung mit Thonerdehydrat über. Der Saft wurde nicht erwärmt, sondern kalt geschieden, die Saturation kam selbstverständlich in Wegfall, aber die Filtration über Knochenkohle wurde nach Trennung des Saftes von dem Thonerdeschlamme beibehalten. Der erhaltene Saft war klar, sehr wenig gefärbt, und es wurden aus 500 g Saft 16,5 g krystallisirten Rohrzuckers nach dem Einkochen und achttägigem Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe erhalten.

Wenn diese Ausbeute auch als eine sehr geringe betrachtet werden muss, so war wenigstens der Beweis geliefert, dass krystallisirter Zucker aus den Melonen gewonnen werden kann; ob mit Nutzen für die Praxis, musste eine offene Frage bleiben.

Hr. Hofrath Löwig befindet sich nach dem Gesagten mit seinem Ausspruche, dass noch niemals Saft mittels Thonerdehydrat geläutert wurde, im Irrthume.

Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich kurz meine Ansicht über die Gewinnung des Rohrzuckers aus Melonen aussprechen. Ich halte dieselbe für möglich, zumal wenn zur Scheidung des Saftes Kalk nicht in Anwendung zu kommen braucht, wenn eine ähnliche Zuchtrichtung dieser Frucht eingeschlagen wird, wie sie bei der Zuckerrübe bereits mit Erfolg eingeschlagen wurde, d. h. wenn anstatt der jetzt gezogenen sehr saftreichen, cellulosearmen, grossen, oft 6 — 8 kg schweren Körper kleinere, holzigere, saftärmere, dafür aber zuckerreichere Melonen gezüchtet werden. Ich glaube, dass auf diese Weise der Gehalt des jetzt in den Melonen vorhandenen Fruchtzuckers herabgedrückt wird und die Säfte leichter zu läutern sein werden; freilich würde dann die Ernte, welche jetzt auf den Plantagen am Sacramento River zwischen San Francisco und S. Sacramento per Acre 400 metr. Ctr. betragen soll, bedeutend verringert und die Concurrenzfähigkeit der Melone, welche sich nur kurze Zeit conserviren lässt, wird gegenüber dem Zuckerrohre und der Zuckerrübe immerhin sehr fraglich bleiben.

Mit diesen Bemerkungen möge auch der Inhalt der vielfachen Artikel in politischen und Fachzeitschriften, welche von der Gewinnung des Zuckers aus Melonen in Californien berichteten, auf das richtige Maass zurückgeführt sein. Das einzige dort bestehende Etablissement, in dessen Auftrage ich die vorstehenden Untersuchungen

durchgeführt habe, hat wohl Spiritus aus dem Melonensafte gewonnen, jedoch niemals Zucker aus demselben dargestellt, so dass also die im Zusammenhange mit jenem Unternehmen producirten Zuckermassen, von denen so vielfach die Rede war, in den oben angeführten 16,5 g bestehen.

Fast zu derselben Zeit, in welcher ich die eben beschriebenen Versuche ausführte, wurde das Bestreben der Melasse-Entzuckerung modern, und das Schlagwort der Industrie hiess: „Zuckergewinnung aus Melasse". Die praktischen Resultate der Elution, welche in Wasserleben durchgeführt war, wurden bekannt, und schon langten Briefe aus Belgien an, welche über die brillanten Erfolge der Osmose berichteten.

Da hiess es denn, auch eine Erfindung zu machen, um nicht ganz in den Schatten gestellt zu werden, und ich hatte den redlichen Willen, die österreichische Zucker-Industrie mit einem neuen Patente zu beglücken; dass mir dies nicht gelungen ist, dafür trifft mich wahrlich am wenigsten ein Vorwurf; in erster Linie lag an meinem Verfahren die Schuld, welches wohl theoretisch sich sehr schön anliess, aber in der Praxis keine Resultate ergeben wollte. Obwohl die Arbeit, streng genommen, nicht in den Rahmen dieses kleinen Artikels gehört, da nicht mit Thonerdehydrat, sondern mit Thonerde gearbeitet wurde, will ich doch derselben hier Erwähnung thun.

Als die Urheber der Melasse sind anorganische und organische Stoffe des Rübensaftes, welche nicht Zucker sind, und am Ende der Operationen der Zucker-Industrie die Mutterlaugen so träge machen, dass die Attractionskraft der Zuckermoleküle diese Trägheit des zwischen ihnen lagernden Mediums nicht überwinden kann, zu betrachten; zu diesen sind dann jene Substanzen hinzuzuzählen, welche man bei der Fabrication zu Reinigungszwecken dem Safte beisetzt und nicht ganz wieder entfernen kann, und schliesslich die durch das Erhitzen der Säfte entstehenden Zersetzungsproducte des Zuckers.

Zu dem grossen Gedanken, alle diese Uebelthäter wegzuschaffen und gar keine Melasse aufkommen zu lassen, habe ich mich nicht emporgeschwungen, sondern vielmehr mich in aller Bescheidenheit den bereits bekannten Ideen angeschlossen, nämlich diese Summe aller bei der Fabrication restirenden und in der Melasse concentrirten Unreinigkeiten auf möglichst einfache Weise zu entfernen oder wenigstens so zu verringern, dass dem vorhandenen Zucker das Auskrystallisiren wieder ermöglicht würde. Die Elution kam mir damals noch sehr complicirt vor (der Procédé Manoury existirte noch nicht), bei der Osmose waren die Verluste bedeutend u. beide Verfahren hatten in meinen Augen den Fehler, dass sie bereits existirten und ich mithin an ihnen keine Erfindung machen konnte. Das aber war ja der Zweck meines Nachdenkens; ich konnte nicht einsehen, warum nur Anderen immer patentirte Erfindungen einfallen und warum mir allein es nicht vergönnt sein sollte, reinen Zucker aus der unreinen Melasse darzustellen. Obwohl es nun ein verzweifeltes Unternehmen ist, unbedingt etwas Neues erfinden zu wollen, konnte es doch bei solchen ernstlichen Vorsätzen schliesslich an einem Resultate nicht fehlen.

Darüber war ich mir von vornherein klar, dass ich auf die Melassen-Spiritus-Industrie keine Rücksicht zu nehmen hatte, weil sie, wenigstens in Oesterreich-Ungarn, auch ohne Zuckergewinnung aus Melasse sich in der prekärsten Lage befindet; wohl aber auf die Landwirthschaft. Raubbau, Rübenmüdigkeit der Böden, Ausfuhr von Pottasche, Weglaufenlassen von Melassenschlempe in die Bäche, ja sogar in Festungsgräben in der Nacht, wenn es Niemand sieht, selbst auf die Gefahr hin, dass einige Tage später empfindliche Damen die Nase rümpfen und 14 Tage später schon die ganze Gegend so duftet, dass das Festungscommando einschreiten muss, Abfuhr der Melassenrückstände z. B. der Elution auf die Felder, Berieselung der letzteren mit den Ablaufwässern der Osmose, wobei nach kurzer Zeit ebenfalls alle Fische in den benachbarten Bächen umgebracht sind, kurz alles Mögliche fiel mir ein, nur nichts, um die Melasse zu entsalzen und zu entfärben.

Ich will die Leser nicht länger mit dem Gange meiner Gedanken belästigen u. bemerke nur noch kurz, dass ich schliesslich mit denselben bei — der Mistjauche angekommen war, oder eigentlich bei den Versuchen BRONNER's, HUXTABLE's und WAY's, welche zuerst darthaten, dass Ackererde die in der Jauche gelösten Salze bei dem Durchfiltriren zurückhält und eine wasserhelle Flüssigkeit ablaufen lässt. Da konnte es dann nicht ausbleiben, dass mir die vielfachen Absorptionsversuche für Ackererde einfielen. Viele Farbstoffe werden von der Erde absorbirt, Kalisalze, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, alle möglichen organischen Säuren werden von der Erde absorbirt — *Ἔυρηκα* — sie alle sind in der Melasse enthalten, und die paar unmöglichen und undefinirbaren Säuren mancher Zuckerfabriken werden schon auch von dieser vorzüglichen Ackererde absorbirt werden, und Alles fahren wir zurück auf die Felder! Aus wird es sein mit dem Raubbau, der Rübenmüdigkeit der Böden, der Ausfuhr der Pottasche und mit der Polizei, d. h. so weit sie dafür zu sorgen hat, dass der Zuckerfabrikant nicht das Brunnen- und Flusswasser verdirbt, Gottes freie Natur in üblen Geruch bringt und mit den Nasen seiner Nebenmenschen in Conflict geräth.

Nach dieser etwas aufregenden Erfinderzeit wurden dann die einschlägigen Versuche mit verschiedenen Bodensorten durchgeführt. Ich liess mir Erde kommen wie sie in den Fabriken im Rübenmagazine zurückbleibt, weil ich mir dachte, dass es jedenfalls das Rationellste sein müsse, wenn man diese Erde, welche ja compostirt u. schliesslich wieder auf das Feld gefahren wird, hierzu verwenden könne, und weil dieselbe ein so vollkommenes Gemisch von Bodensorten repräsentirt, wie man es sich sonst nicht leicht verschaffen kann. Die Erde wurde ungeglüht und unausgewaschen zu den Versuchen verwendet; ich lasse jene Resultate hier folgen, welche bei Verwendung von Erde, entnommen aus einem Fabriks-Rübenmagazine, gewonnen wurden.

	Spec. Gew.	Trockensubstanz	Wasser	Zucker	Asche	Org. fremde Stoffe	Quotient	Farbe nach Stammer
		Procente						
I. Melasse vor der Behandlung mit Erde	1,4070	81,61	18,39	46,80	11,38	23,43	57,34	476,2
II a. Melasse nach d. Behandlung mit Erde	1,0414	9,63	90,37	6,16	1,59	1,88	63,95	39,0
II b. Melasse nach d. Behandlung mit Erde auf Trockensubst. von 1 berechnet	—	81,61	18,39	52,20	13,40	16,01	63,95	—

Die Zahlen der Tabelle zeigen, dass der Gehalt der Melasse an organischen Stoffen sehr bedeutend verringert wurde, dass aber andererseits aus dem Boden mineralische Salze in das Filtrat übergegangen waren. Welcher Art dieselben waren, wurde damals wegen Zeitmangels nicht untersucht; im Ganzen aber war doch noch der Reinheitsquotient um 6,61 gestiegen. Aehnliche Resultate wurden bei Gartenerde etc. gewonnen. In keinem Falle aber gelang es, in der durch ungewaschenen und ungeglühten Boden filtrirten Melasse nach dem Einkochen Zucker zum Auskrystallisiren zu bringen.

Wenn auch vorläufig diese Arbeiten nicht von Erfolg begleitet waren, so gebe ich die Hoffnung doch noch nicht auf, wenigstens bei einigen Bodenarten, vielleicht im geglühten und dann ausgewaschenen Zustande ein günstiges Resultat zu erzielen, und wenn auch kein allgemein anwendbares, so doch wenigstens für einige Fabriken brauchbares Verfahren zu ermitteln.

Als von dem Reinigungsprocesse LÖWIG neuerer Zeit mehrfach gesprochen

wurde, habe ich einige Versuche unter Anwendung von Rübensaft durchgeführt, indem ich mich an meine früheren Erfahrungen und jene Daten anlehnte, welche mir von dem Löwig'schen Verfahren bekannt geworden waren.

Das Thonerdehydrat wurde gewonnen durch Ausfällen mittels Ammoniak aus schwefelsaurer Thonerde. Nach mehreren qualitativen Versuchen wurde folgender Weg eingeschlagen: 170 g schwefelsaure Thonerde ($Al_2(SO_4)_3$) = 77,75 g Thonerdehydrat (AlH_3O_3) wurden in Wasser gelöst und die Thonerde mit Aetzammoniak als Oxydhydrat gefällt, abfiltrirt und ausgewaschen. An feuchtem Thonerdehydrate wurden 605 g erhalten. Diese enthielten demnach der oben verwendeten Menge von $Al_2(SO_4)_3$ entsprechend

527,25 g H_2O und
77,75 g AlH_3O_3
605,00 g.

Mit diesem Materiale wurden zuerst Vorversuche gemacht, um die Menge zu erfahren, welche nothwendig ist, ein bestimmtes Quantum Rübensaft zu klären. Zu diesem Behufe wurden 100 ccm Saft mit 25, 30, 35 und 40 g feuchter Thonerde geklärt. Bei Verwendung von 35 g wurden nach dem Abfiltriren und nochmaligem Zusatze von Thonerdehydrat noch Unreinigkeiten ausgeschieden. Mit 40 g wurde das Maximum der Wirkung erreicht.

Bei dem eigentlichen Versuche wurden 500 ccm Rübensaft verwendet. Zu der Klärung wären, den Vorversuchen entsprechend, 5 × 40 g = 200 g feuchten Thonerdehydrates nothwendig gewesen. Um aber ganz sicher zu gehen, wurden 25 g mehr, also im Ganzen 225 g Thonerdehydrat verwendet. Diese Menge wurde nun mit einem Theile der zu klärenden 500 ccm Rübensaftes zu einem Brei vermengt u. dieser dem übrigen Safte zugesetzt, das Ganze langsam erwärmt, dann längere Zeit bei 40° C. gehalten und schliesslich bis zu einmaligem Aufwallen die Temperatur gesteigert. Nach dem Abkühlen wurde filtrirt, das Filtrat gemessen und untersucht. Einem Theile desselben wurde nochmals Thonerde zugesetzt, um zu erfahren, ob dieser Zusatz eine weitere Reinigung zur Folge hätte; dieses war nicht der Fall, wenigstens konnte mit dem Farbenmaasse keine weitere Entfärbung constatirt werden.

Der Niederschlag, bestehend aus dunkel gefärbtem feuchten Thonerdeschlamme wurde mit heissem Wasser ausgesüsst und der Ablauf ebenfalls gemessen und untersucht.

Die Versuchsresultate enthält die folgende Tabelle:

	Farbe	Zusammensetzung: Trock.-Subst. Proc. in Grad Ball.	Zucker Proc.	Nichtzucker Proc.	Quot.	Menge des Ablaufes in ccm	Menge des Abflusses in g	In d. ganz. Ablauf sind enth. g: Trockensubstanz	Zucker	Nichtzucker
I. Ursprüngl. Rübensaft	—	16,60	13,14	3,52	79,15	500	534,14	88,67	70,18	18,49
II. 1. Ablauf (Dünnsaft)	1,70 *	11,80	9,12	2,68	77,29	435	455,73	53,78	41,56	12,22
III. 2. Ablauf (1. Absüsswas.)	g. schw. gelblich	6,40	4,84	1,16	75,62	500	512,67	32,81	24,81	8,00
IV. 3. Ablauf (2. Absüsswas.)	farblos	0,90	0,51	0,39	56,67	500	501,76	4,52	2,55	1,97
								91,11	68,92	22,19

* Verglichen mit STAMMER's Normalfarbe.

Aus den Zahlen dieser Tabelle geht hervor, dass die Rohsäfte nicht vollkommen durch Thonerdehydrat entfärbt werden, wenigstens nicht von Thonerdehydrat, welches in der oben beschriebenen Weise gewonnen wurde, dass bedeutende Flüssigkeitsmengen zum Aussüssen des sehr voluminösen Scheideschlammes nothwendig sind, mithin der Kohlenverbrauch auch ein grosser sein wird, und schliesslich, dass Thonerdehydrat in rohem Zuckerrübensafte nicht absolut unlöslich ist. Der Gesammtgehalt der Trockensubstanz war um 2,44 p. c., jener des Gesammtnichtzuckers um 30,7 gestiegen, während im Schlamme 1,26 Zucker zurückgehalten waren. In den vollkommen klaren Filtraten wurde mittels Zusatz von Ammoniak Thonerdehydrat nachgewiesen. Ich betone aber, dass es nothwendig ist, diese Lösungen nach dem Zusatze von Ammoniak aufzukochen, worauf sich das Thonerdehydrat dann deutlich abscheidet, während man bei kalter Reaction den durchsichtigen Niederschlag leicht übersieht.

Der in soeben beschriebener Weise erhaltene Saft giebt eine ähnliche Füllmasse wie gut filtrirter Saft; die Füllmasse krystallisirt gut, ist lichtbraun gefärbt, hat jedoch einen sehr fatalen Geschmack, beinahe noch schlechter als die gewöhnliche Füllmasse, welche jetzt in den Zuckerfabriken gewonnen wird. Das ist übrigens individuelle Anschauung, da dem Einen mundet, was dem Anderen schlecht schmeckt.

Wenn es überhaupt gestattet sein kann, aus solchen Versuchen Schlüsse über ein Verfahren zu ziehen, so möchte ich folgende Sätze aussprechen:

1. Nach dem Löwig'schen Verfahren der Reinigung der Zuckerrüben-Rohsäfte können ohne Saturation und Filtration krystallisirende Füllmassen gewonnen werden.

2. Da Thonerde in den Säften gelöst und die Farbe, sowie die Mineralsäuren des Saftes nicht ganz entfernt werden können, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Filtration über Knochenkohle in der Praxis nicht in Wegfall kommen kann.

3. Das restirende Endproduct der Zuckerfabrication, die Melasse, ist ohne Filtration über Knochenkohle bei dem Löwig'schen Verfahren sicher vorhanden, und dürfte auch bei der Verwendung von Knochenkohle nicht zu vermeiden sein. In welcher Menge die Melasse auftreten wird, darüber können Laboratoriumsversuche nicht entscheiden.

4. Die Masse des Scheideschlammes ist so bedeutend und das Aussüssen desselben erfordert so grosse Flüssigkeitsmengen, dass die jetzigen Scheidekessel und Schlammpressen wahrscheinlich zu diesem Verfahren nicht brauchbar sein werden u. ein bedeutendes Mehr an Brennmaterial aufgewendet werden dürfte.

5. Da hornartige, also getrocknete Thonerde fast ohne Einfluss auf dic Reinigung des Saftes ist, mithin das frische Thonerdehydrat bezogen werden muss, und verhältnissmässig sehr grosse Mengen zur Klärung verwendet werden müssen, so werden die Transportkosten sehr bedeutende sein.

6. Wenn die Regeneration des Scheideschlammes in den Zuckerfabriken stattfinden soll, so dürfte, ganz abgesehen von dem Baue der Fabrik zur Wiederbelebung des Thonerdehydrates, in sehr vielen Fabriken bei dem jetzt üblichen forcirten Betriebe der Raum im Saftgewinnungslocale zur Bewältigung des massenhaften Schlammes nicht ausreichen.

Dies sind die Bedenken, welche mir bei Ausführung der obigen Arbeit aufgestiegen sind; ich wiederhole nochmals, dass solche Sätze, basirend auf Laboratoriums-Versuchen, kein endgültiges Urtheil abgeben können, und werde mich gern jederzeit eines Besseren belehren lassen.

(Org. f. Rübenzucker-Ind., Jan. 1878; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Analysen spanischer Lignite, von VILLOT. Lignite aus der spanischen Provinz Teruel aus den Becken von Gargallo, Utrillas u. a. hatten folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung der Kohlen	Becken	Asche	Coake	Flüchtige Stoffe	Schwefel	Brennwerth
Los Tagos	Gargallo	2,0	46,0	52,0	1,2	0,617
Pellegrina	„	7,0	45,0	48,0	1,0	0,589
Rosa	„	10,0	36,0	54,0	1,9	0,576
Serrana	„	7,0	41,0	52,0	1,2	0,555
Estrella	„	13,0	40,0	47,0	1,7	0,545
Luciana	„	14,0	40,0	46,0	3,0	0,520
Clemente	Utrillas	2,0	51,0	47,0	0,2	0,689
Madrillena	„	3,0	49,0	48,0	0,7	0,664
Desgl. obere Schicht	„	3,0	53,0	44,0	0,6	0,672
Col	„	4,5	47,0	48,0	0,2	0,658
Deseada	„	4,0	50,0	46,0	0,9	0,696
Pesadilla	„	2,0	53,0	45,0	0,6	0,710
Thal von Arino	Arino	14,0	36,0	50,0	5,3	0,485

(Ann. des Mines 1877. 339; Pol. Journ. **226**. 643.)

Vorläufige Notiz über einen neuen gelben Farbstoff, von MELDOLA. Diphenylamin wird in seinem 6—7fachen Gewichte Eisessig gelöst und ein Strom salpetriger Säure durch abgekühlte Lösung geleitet. Nach mehreren Stunden hat sich eine krystallinische gelbe Substanz abgeschieden, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser so lange gewaschen wird, bis sie frei von Säure ist. Wird dieselbe mit alkoholischer Natronlauge gekocht, so zersetzt sie sich unter Bildung einer tief roth gefärbten Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen einen gelben Farbstoff in Form kleiner Krystalle abscheidet. Dieser ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Petroleum und Alkohol löslich. Er färbt Seide und Wolle prachtvoll gelb und wird weder durch Säuren noch durch Alkalien angegriffen. (Chem. N. **37**. 56)

Technische Notizen.

Darstellung von schwefelsaurem Kalium aus Kainit bez. Kieserit, von FERD. BRÜNJES. (D. Pat. Nr. 11 v. 19. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 259.)

Apparat zur Verarbeitung von Ammoniakwasser auf ammoniakalische Producte, von H. GRÜNEBERG. (D. Pat. Nr. 35 vom 13. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 259.)

Apparat um Gase mit festen Körpern in innige Berührung zu bringen, von J. HARGREAVES. (D. Pat. Nr. 43 v. 10. Juli 1877.)

Verfahren, um Schwefel aus Schwefelerzen und besonders aus den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabrication zu gewinnen, von G. TH. GERLACH. Man erhitzt die betreffenden Substanzen unter gleichzeitiger Anwendung von überhitztem Wasserdampfe. (D. Pat. Nr. 229 v. 3. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 261.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 13. **Chemisches** 27. März 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Neue Beobachtungen über die chemische Wirkung des elektrischen Lichtes auf die Ueberschwefelsäure, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Duclaux, Ueber die *Oberflächenspannung der fetten Alkohole und fetten Säuren.* (Ann. Chim. Phys. [5] **13.** 76.)

J. Moser, *Galvanische Ströme zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Körpers und deren Spannungsreihen.* (Berl. Monatsber. 1877. 674.)

Helmholtz, Ueber *galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie.* (Berl. Monatsber. 1877. 713.)

O. N. Rood, Ueber die *photometrische Vergleichung von Licht verschiedener Farben.* (Sill. Amer. J. [3] **15.** 81.)

3. Anorganische Chemie.

H. Köhler, Ueber das *Verhalten von Schwefelwasserstoff gegen Kohlensäure bei heller Rothgluth.* Die Vermuthung, dass sich hierbei Kohlenoxysulphid bilden würde, ist durch den Versuch nicht bestätigt worden, vielmehr fand man im Rohre und in der Vorlage eine reichliche Abscheidung von Schwefel, während Wasser und Kohlenoxyd entwichen. Sonach ist die Reaction nach der Gleichung $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ erfolgt. Da das Kohlenoxysulphid in der Hitze in Kohlenoxyd und freien Schwefel zerfällt, so lässt sich nicht endgültig entscheiden, ob nicht doch die Bildung von Kohlenoxysulphid stattgefunden haben kann. (Ber. Chem. Ges. **11.** 205.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe,** *Einwirkung des Kupfer-Zink-Paares auf alkalische Oxysalze.* Im Jahre 1873 zeigte THORPE, dass das Kupfer-Zink-Paar allen Stickstoff des Salpeters bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak umwandelt. Die Vff. hatten beobachtet, dass hierbei zuerst Bildung von salpetriger Säure stattfindet, und haben den Gegenstand jetzt von Neuem in Untersuchung genommen. Die Reaction beginnt sehr energisch, nimmt dann allmälig ab, später wieder zu und vollendet sich mit grösserer Lebhaftigkeit als sie beginnt. Die Bildung von Ammoniak nimmt langsam zu, bis das Maximum von Nitrit gebildet ist, worauf letzteres rasch zersetzt wird und die Reaction unter Zunahme der Ammoniakbildung von Neuem an Lebhaftigkeit gewinnt. Ammoniaklösungen, welche 0,026 bis 0,256 p. c. Ammoniak enthielten, beschleunigten die Einwirkung des Paares, stärkere dagegen verminderten dieselbe. Kalilösungen von 0,08 bis 60 p. c. bewirkten immer eine Beschleunigung. Als man eine 10proc. Salpeterlösung mit soviel Kupfersulphatlösung versetzte, dass die Flüssigkeit deutlich gefärbt erschien, und nun granulirtes Zink hinzufügte, so war schon nach wenigen Secunden eine hinreichende Menge Nitrit entstanden, um die charakteristische grüne Färbung von Kupfernitrit hervorzubringen und die Jodkaliumstärke blau zu färben. Zur Erklärung dieses Verhaltens nehmen die Vff. an, dass die beiden Metalle den Salpeter unter Bildung von Zinknitrat elektrolysiren und dass die Reduction am negativen Pole durch Einwirkung des Kaliums erfolgt. Es wurden verschiedene Versuche ausgeführt, ohne indess diese Frage vollständig sicher zu beantworten. Durch Elektrolyse

einer Salpeterlösung in einem V-Rohre war in dem Zinkschenkel allerdings Zinknitrat und in dem Kupferschenkel Kaliumhydrat nachzuweisen. — Kaliumchlorat wird durch das Kupfer-Zink-Paar leicht zu Chlorkalium reducirt. Hierbei entstehen weder Chloride noch Hypochlorite. Bei der Elektrolyse entweicht der grösste Theil des Wasserstoffes als Gas, anstatt eine entsprechende Menge Chlorat zu Chlorid zu reduciren. Folgende Resultate geben die Vff. als durch ihre Versuche erwiesen an: 1. Die Wirkung des Kupfer-Zink-Paares auf die genannten Oxysalze ist ein elektrolytischer Process. 2. Das negative Radical verbindet sich mit dem Zink, während das positive oder sein Aequivalent an Wasserstoff abgeschieden wird. 3. Die Reduction und Hydrogenisation des Salzes findet in der unmittelbaren Umgebung des negativen Metalles statt; auch ist es wahrscheinlich, dass der Wasserstoff zwar am Kupfer abgeschieden, aber in fein vertheilter Form von dem Metalle condensirt wird, in diesem Zustande also nicht reducirend oder hydrogenisirend wirken kann. Die Einwirkung des Paares auf Ammoniumnitrat verläuft in dem gleichen Sinne. Wenn sie nahe beim Siedepunkte stattfindet, so wird das zuerst gebildete Nitrit reducirt und entweicht als Stickoxyd. (Chem. N. **37**. 68.)

B. W. Gerland, Ueber die *Sulphate des Vanadpentoxydes.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 98.)

4. Organische Chemie.

A. Wischnegradsky, Ueber *verschiedene Amylene und Amylalkohole.* (Ann. Chem. **190**. 328; C.-Bl. 1876. 595. 818; 1877. 164.)

S. Pagliani, Ueber die *Zersetzung concentrirter alkoholischer Lösungen von schwefliger Säure bei höherer Temperatur.* Nach Endemann (1866) soll hierbei eine Zersetzung nach der Gleichung $4\,SO_2 + 4\,C_2H_5.OH = C_2H_5SH + 3\,SH(C_2H_5)O_4$ stattfinden. Dies ist aber nach des Vfs. Versuchen nur theilweise der Fall. Die Aethylschwefelsäure wurde als Barytsalz analysirt; aber neben ihr findet sich noch freie Schwefelsäure und eine nicht unbedeutende Menge von Aethyläther. Aus den auf etwa 200° erhitzten Lösungen scheidet sich ausserdem beim Erkalten Schwefel in sehr feinen, langen, monoklinen Prismen ab. Das Auftreten dieser Producte erklärt sich am besten, wenn man annimmt, dass sich zunächst Aethylsulphonsäure bilde und diese durch die SO_2 selbst reducirt werde:

$$\text{I. } C_2H_5.OH + SO_2 = C_2H_5.SO_3OH$$
$$\text{II. } C_2H_5.SO_3H + 3\,SO_2 = C_2H_5.SH + 3\,SO_3$$
$$\text{III. } 3\,SO_3 + 3\,C_2H_5.OH = 3\,SO_3.OH.OC_2H_5$$
$$\text{IV. } 3\,SH(C_2H_5)O_4 + 3\,C_2H_5.OH = 3\,SH_2O_4 + 3.(C_2H_5)_2O.$$

Mit wachsendem Kohlenstoffgehalte lösen die Alkohole weniger SO_2 und die Einwirkung erfolgt weniger leicht (erst bei 200°). Vf. hat das Auftreten von Sulphhydrat und Sulphosäure auch für Butylalkohol, Isobutylalkohol und Isoamylalkohol nachgewiesen. Ein Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Aethylalkohole liess sich nicht erkennen. Das Drehungsvermögen des mit SO_2 auf 210° erhitzten Amylalkohols zeigte sich unverändert. Aethylsulphonsäure konnte bei diesen Versuchen nicht erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **11**. 155.)

Fr. W. Homann, *Quercit, ein fünfsäuriger Alkohol.* (Ann. Chem. **190**. 282; C.-Bl. 1875. 662.)

L. Limpach, Ueber die *Oxydationsproducte der Stearolsäure.* Von den Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ sind bisher fünf dargestellt worden: Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$, Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, Palmitolsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, und Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$. Die erste und die drei letzteren wurden durch Zersetzung der einfach halogen-substituirten Säuren der Crotonreihe durch alkoholische Kalilösung gewonnen. Diese Säuren nehmen direct bis zu 4 Atomen Halogen auf, die Palmitol-, Stearol- und Behenolsäure verbinden sich bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure theilweise in ähnlicher Reaction mit 2 At. Sauerstoff und verwandeln sich in einbasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$: Palmitoxylsäure, $C_{16}H_{28}O_4$, Stearoxylsäure, $C_{18}H_{32}O_4$, und Behenoxylsäure, $C_{22}H_{40}O_4$, während sich gleichzeitig ein anderer Theil unter Spaltung in je 2 Mol. vom halben Kohlenstoffgehalt unter Oxydation weiterzersetzt. Das eine von beiden mindestens ist eine zweibasische Säure der Succinreihe, das andere soll wenigstens zum Theil in Form des Halbaldehyds der letzteren auftreten. So lieferte Palmitolsäure (Schröder. 1867. 811) neben Palmitoxylsäure die Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, und Suberaldehydsäure, $C_8H_{14}O_3$; Stearolsäure (Overbeck, Ann. Chem. **140**. 39) neben Stearoxylsäure die Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$, und Azelaldehydsäure, $C_9H_{16}O_3$, und Behenolsäure (Hausknecht, 1867. 839) neben Behenoxylsäure die Brassidinsäure, $C_{11}H_{20}O_4$, und Brassylaldehydsäure, $C_{11}H_{20}O_3$. Auf Veranlassung von Wislicenus hat Vf. die Versuche von Overbeck wiederholt. Stearolsäure wurde aus Oelsäure, die aus Mandelöl bereitet war, dargestellt und dann mit rauchender Salpetersäure behandelt. Das Product, welches nach Overbeck die drei oben genannten Säuren enthalten soll, wurde nach der von Letzterem angegebenen Methode mit Wasser ausgekocht, worin sich die *Azelaïnsäure* löste,

während aus dem Rückstande durch kochenden Alkohol die Stearolsäure ausgezogen werden konnte. Dagegen konnte keine Säure von der Formel $C_9H_{16}O_2$ (Azelaldehydsäure) isolirt werden, wohl aber eine sehr explosive Verbindung und ausserdem eine dritte Säure, welche sich als *Pelargonsäure* erwies, die mit der von Franchimont und Zincke aus dem Octylalkohol des Heracleumöles dargestellten Nonylsäure (1872. 773) übereinstimmte. Nachdem dies festgestellt war, wurde auch jene explosive Verbindung als *Nitrosopelargonsäure* erkannt, welche schon von Alexejeff bei der Darstellung der Pelargonsäure durch Oxydation des Rautenöles erhalten wurde. Von letzterer wurde das Natriumsalz und von der Pelargonsäure selbst das Bariumsalz und der Aethyläther dargestellt. Da ausserdem weiter keine Verbindungen aus dem Rohproducte von der Einwirkung der Salpetersäure isolirt werden konnten, so sieht sich Vf. zu der Annahme genöthigt, dass die Azelaldehydsäure nicht existirt. Die Stearolsäure würde sich hiernach zunächst durch Aufnahme von 2 O in Stearoxylsäure verwandeln, wofür Vf. folgende Structurgleichung aufstellt:

$$C_8H_{17}-C\equiv C-C_7H_{14}-COOH + 2O = C_8H_{17}-CO-CO-C_7H_{14}-COOH.$$

Die Stearoxylsäure ihrerseits würde dann nach der Gleichung:

$$C_8H_{17}-CO-CO-C_7H_{14}-COOH + O + HOH = C_8H_{17}-COOH + COOH-C_7H_{14}-COOH$$

zerfallen. (Ann. Chem. **190**. 294.)

J. Wislicenus, *Spaltung des Acetessigesters und seiner Alkylsubstitutionsproducte durch Basen*. Nach Geuther (1866. 786) zersetzt sich der Acetessigester bei der Einwirkung von Alkalien in kohlensaures Salz, Aethylalkohol und Aceton. Dieselbe Spaltung erleiden nach Frankland u. Duppa (1867. 193) die alkylsubstituirten Acetessigester unter Bildung alkylsubstituirter Ketone, so dass diese Reaction sich durch die allgemeine Gleichung:

$$CH_3-CO-CXY-CO.O.C_2H_5 + 2HOK = CH_3-CO-CXYH + CO(OK)_2 + HO.C_2H_5$$

ausdrücken lässt, in welcher X und Y ebensowohl Wasserstoffatome als auch gleichartige oder verschiedene Alkoholradicale bedeuten. Bei wiederholter genauer Prüfung der alkalischen Spaltungsproducte mannigfacher organisch substituirter Acetessigester zeigte sich indessen, dass neben dieser Zersetzung regelmässig eine zweite verläuft, welche zwischen denselben relativen Mengen der Ingredienzen stattfindet, aber den Säurekern so spaltet, dass neben Essigsäure eine zweite organische Säure als Salz entsteht. Vf. hat in seiner letzten Abhandlung (1877. 372) diese Thatsache bereits erwähnt und den betreffenden Vorgang durch den Ausdruck:

$$CH_3-CO-CXY-CO.O.C_2H_5 + 2HOK = CH_3-CO.OK + CXYH-CO.OK + HO.C_2H_5$$

veranschaulicht. Es zeigte sich bei Benutzung dieser Reaction bald, dass die Ausbeute an den Producten beider Spaltungen nicht nur bei verschiedenen substituirten Acetessigestern, sondern auch bei einer und derselben Verbindung bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Zur Ausbildung der Acetessigestersynthesen war daher, ebenso aber auch im Interesse der Theorie, ein besonderes Studium des quantativen Ablaufs der Spaltung durch basische Mittel und seine Abhängigkeit von variirenden Umständen erforderlich. Vf. hat zur vorläufigen Orientirung über diesen Gegenstand den einfachen, den Aethyl-, Diäthyl-, Methyl-, Dimethyl- und Allylacetessigester untersucht und ist zu folgenden Resultaten gekommen. Soll aus einem Acetessigesterderivate hauptsächlich das Keton dargestellt werden, so kocht man mit überschüssigem Wasser oder sehr verdünnter Aetzkalilauge. Will man dagegen aus einem organischen substituirten Acetessigester neben Essigsäure die zweite organische Säure erhalten, so muss man möglichst concentrirte Kalilösung in bedeutendem Ueberschusse anwenden. Vergleichende Versuche mit den verschiedenen Essigestern in ihrem Verhalten zu gleichen Mengen Kalilösung von gleicher Concentration ergaben, dass der Monoäthylacetessigester stets in weit grösserem Betrage in Kohlensäure und Keton, in geringerer Menge in 2 Mol. organischer Säuren zersetzt wird als der Acetessigester, dass aber der Diäthylacetessigester relativ am wenigsten Kohlensäure und Keton liefert und dem entsprechend am reichlichsten in Essigsäure und Diäthylessigsäure zerfällt. Die methylirten Ester weichen dagegen von den äthylirten ab: Methylacetessigester gab unter gleichen Umständen weniger Kohlensäure und Keton und mehr Säuren als Dimethylacetessigester. (Ann. Chem. **190**. 257.)

G. Mieble, *Synthese der Tricarballylsäure mittels Natracetessigester*. Der von Conrad zuerst in reinem Zustande dargestellte Acetbernsteinsäureäthylester (1874. 532) nimmt mit Benzol verdünnt ein Atom Natrium auf. Wird dieser Natriumester mit Monochloressigester behandelt, so entsteht nach der Gleichung:

$$CH_3-CO-CNa(CH_2.CO.O.C_2H_5)-CO.O.C_2H_5 + Cl.CH_2.CO.O.C_2H_5 = NaCl + CH_3-CO-C(CH_2.CO.O.C_2H_5)_2-CO.O.C_2H_5$$

Acettricarballylsäureester, welcher mit überschüssiger concentrirter alkoholischer Kalilösung verseift Essigsäure und Tricarballylsäure giebt nach der Gleichung:

$$CH_3-CO-C(CH_2.CO.O.C_2H_5)_2-CO.O.C_2H_5 + 4HOK = CO.OK-CH(CH_2.CO.OK)_2 + CH_3-CO.OK + 3HO.C_2H_5.$$

Die Eigenschaften derselben stimmen mit den Angaben von Simpson überein. Sie krystallisirt in wasserhellen harten kurzen Prismen des rhombischen Systems, die sich leicht in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether lösen, angenehm sauer schmecken und bei 178° schmelzen. Auch durch Verseifen des Acettricarballylsäureesters mit Barytwasser entstanden nur Tricarballylsäure und Essigsäure; nicht aber gelang es eine die Ketongruppe enthaltende *Acetglutarsäure* zu erhalten. (Ann. Chem. **190.** 322.)

Ferd. Tiemann und **K. U. Matsmoto**, Ueber die der *Protocatechusäurereihe angehörige dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure* und ihre *Beziehung zur α-Homoveratrinsäure (Dimethyl-α-Homoprotocatechusäure)*. (Ber. Chem. Ges. **11.** 141.)

B. Paul und **C. T. Kingzett**, Ueber die *Tannine*. Die Vff. bestätigen durch Prüfung verschiedener Tannine die schon von Procter und Anderen gemachte Beobachtung, dass nicht zwei Processe zur Bestimmung des Tannins übereinstimmende Resultate geben; dagegen erhält man immer übereinstimmende Zahlen, wenn man Producte derselben Abstammung untersucht. Unter der Bezeichnung Tannin sind also Producte verschiedener Natur zusammengefasst. Die Vff. bezweifeln, dass das Tannin der Galläpfel ein Glykosid sei u. geben an, dass die Mimosarinde und Cutsch eine von der Galläpfelgerbsäure verschiedene Säure enthalten. (Chem. N. **37.** 68; Ber. Chem. Ges. **11.** 350.)

A. Michael und **L. M. Norton**, Ueber die *Einwirkung des Chlorjods auf aromatische Amine*. Vf. liess Chlorjod auf Acetanilid, essigsaures Anilin, salzsaures Anilin, Metanitranilin, Paranitranilin und salzsaures Paratoluidin einwirken und erhielt in allen Fällen niedere und auch höhere Jodsubstitutionsproducte; wegen seiner grösseren Reactionsfähigkeit als das Jod ist es namentlich zur Herstellung höher substituirter Jodaminderivate besonders geeignet. (Ber. Chem. Ges. **11.** 107.)

A. Michael und **A. Adair**, Zur Kenntniss der *aromatischen Sulphone*. 2. Mitth. (vgl. 1877. 356.) *p-Phenyltolylsulphon* entsteht durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Gemenge einerseits von Benzolsulphonsäure und Toluol und andererseits von p-Toluolsulphonsäure und Benzol. Beide Producte sind identisch. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigs. Lösung geht das Phenyltolylsulphon in p-Sulphobenzidcarbonsäure, $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.COOH$, über. Stellt man durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von p-Toluolsulphonsäure u. Toluol das Sulphotoluid dar und oxydirt dieses durch Kaliumpermanganat, so erhält man Sulphobenziddicarbonsäure, $C_6H_4COOH-SO_2-C_6H_4COOH$. (Ber. Chem. Ges. **11.** 116.)

W. Hemilian, *Synthese des Diphenylenphenylmethans und des Diphenylentolylmethans*. Im Anschlusse an seine früheren Versuche (1874. 675) hat Vf. die genannten beiden neuen Kohlenwasserstoffe durch Wasserabspaltung aus je 1 Mol. Fluorenalkohol und Benzol. resp. Toluol erhalten. Ein Gemisch von 12 g P_2O_5 mit einer gesättigten Lösung von 10 g Fluorenalkohol in reinem Benzol wird 5 St. in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° erwärmt, die Reactionsmasse nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen und das überschüssige Benzol auf dem Wasserbade verdunstet. Man erhält so eine dunkelrothe harzige Masse, die mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und aus einer Retorte direct über freiem Feuer destillirt wird. Bei einer weit über 360° liegenden Temperatur geht eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche sofort zu einer harten Krystallmasse erstarrt, und in der Retorte bleibt zuletzt eine bedeutende Quantität eines kohligen Rückstandes übrig. Das Destillat wird am besten aus siedendem Eisessige umkrystallisirt. Schon nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig erhält man feine, lange, seideglänzende Nadeln, welche constant bei 145,5° schmelzen u. ohne Zersetzung flüchtig sind. Zwei mit CuO ausgeführte Verbrennungen lieferten auf die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}$ gut stimmende Zahlen. Betrachtet man den Fluorenalkohol als Diphenylencarbinol, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$, so ist der neue Kohlenwasserstoff das Diphenylenphenylmethan, $(C_6H_4)_2CH.C_6H_5$, und seine Entstehung wird durch die Gleichung

$$(C_6H_4)_2CHOH + HC_6H_5 = (C_6H_4)_2CH.C_6H_5 + H_2O$$

ausgedrückt. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Nimmt man bei der beschriebenen Synthese statt Benzol reines Toluol, so verläuft die Reaction ganz analog; nur erhält man in diesem Falle statt einer rothen eine dunkelbraune harzige Masse, aus der durch Destillation und Krystallisation aus Eisessig ein bei 128° constant schmelzender Kohlenwasserstoff resultirt. Die Ausbeute ist hier viel reichlicher und es genügt schon die Reactionsmasse am Rückflusskühler zu erwärmen. Zwei Verbrennungen des mehrmals umkrystallisirten Productes gaben die Formel $C_{20}H_{16}$. Der so dargestellte Körper ist das Diphenylentolylmethan $(C_6H_4)_2CH.C_6H_4.CH_3$. Es krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln und ist nach dem Aussehen und Verhalten zu den Lösungsmitteln dem Diphenylenphenylmethan täuschend ähnlich, schmilzt aber um 17,5° niedriger als letzteres. (Ber. Chem. Ges. **11.** 202.)

E. v. Sommaruga, Ueber die *Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin*. (Ann. Chem. **190.** 367; C.-Bl. 1877. 311.)

A. G. Ekstrand, Ueber ein *Trinitronaphtol (Naphtopikrinsäure)*. Vergl. C.-Bl. 1877. 565. (Ber. Chem. Ges. **11.** 161.)

G. Zetter, Beiträge zur Kenntniss der *Chlor- und Bromderivate des Phenanthrens*: Dichlorphenanthrentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. Monochlorphenanthren, $C_{14}H_9Cl$, Dichlorphenanthren, $C_{14}H_8Cl_2$, Trichlorphenanthren, $C_{14}H_7Cl_3$, Tetrachlorphenanthren, $C_{14}H_6Cl_4$, Hexachlorphenanthren, $C_{14}H_4Cl_6$, Octochlorphenanthren, $C_{14}H_2Cl_8$; Dibromphenanthrene, $C_{14}H_8Br_2$, Tribromphenanthren, $C_{14}H_7Br_3$, Tetrabromphenanthren, $C_{14}H_6Br_4$, Hexabromphenanthren, $C_{14}H_4Br_6$ und Heptabromphenanthren, $C_{14}H_3Br_7$. (Ber. Chem. Ges. **11.** 164.)

Th. Diehl, Beiträge zur Kenntniss der *Derivate des Anthracens*. (Vgl. 1877. 565.) Dichloranthracentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$, Hexachloranthracen, $C_{14}H_4Cl_6$, Heptachloranthracen, $C_{14}H_3Cl_7$, Octochloranthracen, $C_{14}H_2Cl_8$; Hexabromanthracen, $C_{14}H_4Br_6$, Heptabromanthracen, $C_{14}H_3Br_7$, Octobromanthracen, $C_{14}H_2Br_8$, Trichloranthrachinon, $C_{14}H_5Cl_3O_2$, Tetrachloranthrachinon, $C_{14}H_4Cl_4O_2$, Pentachloranthrachinon, $C_{14}H_3Cl_5O_2$; Tribromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_3O_2$, Tetrabromanthrachinon, $C_{14}H_4Br_4O_2$, Pentabromanthrachinon, $C_{14}H_3Br_5O_2$. (Ber. Chem. Ges. **11.** 173.)

Th. Diehl, Zur Kenntniss der *Oxyanthrachinone*. Bis jetzt sind 5 isomere Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ bekannt: das Purpurin, Anthrapurpurin (Isopurpurin), Flavopurpurin, Oxychrysazin und Anthragallol. Keine dieser Verbindungen ist durch directe und gleichzeitige Ersetzung dreier saurer Gruppen durch OH erhalten worden, sondern sie waren alle Producte der Oxydation von Dioxyanthrachinon. Vf. hat gefunden, dass das von ihm angezeigte Tribromanthrachinon (s. vorst. Notiz) beim Schmelzen mit Natronhydrat glatt in *Purpurin* übergeht, und zwar in folgenden drei Phasen:

$$C_{14}H_5Br_3O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14}H_5Br_2(OH)O_2$$
$$C_{14}H_5Br_2(OH)O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14}H_5Br(OH)_2O_2$$
$$C_{14}H_5Br(OH)_2O_2 + Na(OH) = NaBr + C_{14}H_5(OH)_3O_2.$$

Durch schmelzendes Kali findet die gleiche Umwandlung statt, doch erfolgt hierbei zugleich eine tiefer gehende Zersetzung, beziehungsweise Umwandlung in ein *Oxypurpurin*, $C_{14}(OH)_4O_2$. Dieses löst sich in Natron- oder Kalilauge mit braunrother Farbe, wird durch 12stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 225° in eine Acetylverbindung verwandelt, deren Schmelzpunkt über 240° liegt. Es schmilzt bei 290° noch nicht und sublimirt bei höherer Temperatur. In Alkohol und Wasser ist es kaum löslich, verhältnissmässig leicht dagegen in Eisessig; von den vier vorhandenen Bromatomen sind also nur drei durch Hydroxyl, das vierte durch Wasserstoff substituirt worden. Im Pentabromanthrachinon werden durch schmelzende Alkalien die Bromatome nur schwierig und nicht vollständig gegen Hydroxylgruppen umgetauscht. (Ber. Chem. Ges. **11.** 183.)

Th. Diehl, *Halogenderivate des Alizarins*: Monochloralizarin, $C_{14}H_7ClO_4$, Dichloralizarin, $C_{14}H_6Cl_2O_4$, Tetrachloralizarin, $C_{14}H_4Cl_4O_4$, Monobromalizarin, $C_{14}H_7BrO_4$, Dibromalizarin, $C_{14}H_6Br_2O_4$, Tetrabromalizarin, $C_{14}H_4Br_4O_4$. (Ber. Chem. Ges. **11.** 187.)

R. Anschütz und **F. R. Japp,** Ueber die *Oxydation des Phenanthrenchinons mittels Kaliumpermanganat*. Als primäre Oxydationsproducte ergaben sich bei Anwendung von Natronlauge und Kaliumpermanganat Diphenylenketon (das Oxydationsproduct der Diphenylenglykolsäure) und bei Anwendung von Permanganat allein Diphensäure. Beide oxydiren sich weiter, wenn auch langsam, zu Phtalsäure. (Ber. Chem. Ges. **11.** 211.)

G. Schultz, Ueber die *Constitution des Phenanthrens*. (Ber. Chem. Ges. **11.** 215.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Pollacci, Ueber das *Nachreifen abgetrennter Trauben*. Bei den Versuchen des Vfs. mit Trauben, die von der Pflanze gelöst waren und deren Zuckergehalt sogleich bestimmt wurde, ergab sich eine kleine Zuckerzunahme, nachdem dieselben 10 bis 12 Tage theils in der Sonne, theils im Schatten gelegen hatten, und zwar war im ersteren Falle die Zunahme grösser als in letzterem. (Gazz. chim. **7.** 517; Ber. Chem. Ges. **11.** 154.)

Rob. Herth, Ueber die *chemische Natur des Peptons und sein Verhältniss zum Eiweiss*. Durch die Resultate der Analysen (im Mittel 52,53 C, 7,04 H und 16,72 N) und fractionirter Fällungen mit Alkohol und Bleiacetat hält sich Vf. zu dem Schlusse berechtigt, dass das Pepton nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen, sondern ein einheitlicher Körper ist. Was das Verhältniss zum Eiweiss anlangt, so wird Vf. durch verschiedene Erwägungen zu der Annahme geführt, dass die Peptonisirung des Eiweisses als die einfache Lösung einer Polymerisation aufzufassen sein dürfte, gleichviel ob dieselbe sich bis zur Trennung in die kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle erstreckte, oder, was wahrscheinlicher, nur bis zu einem gewissen Grade der Vereinfachung. Bei dieser Anschauung hätte die Annahme einer Rückverwandlung in gewöhnliches Eiweiss vielleicht unter Vermittelung von lebendem Eiweiss um so weniger Gezwungenes, als die Rolle, welche solche Condensationen, Polymerisationen beim Eiweisszuwachse in den Geweben spielen, durch Pflüger (Ueber die physiologische Verbrennung in den lebenden Organismen (Pflüger's Arch. **10.** 251) als

eine sehr allgemeine wahrscheinlich gemacht und principiell angenommen wurde. (Ztschr. für physiol. Chem. 1. 277.)

Th. Weyl, *Fäulniss von Fibrin, Amyloid und Leim.* Nach achtwöchentlicher Einwirkung von Wasser auf ausgewaschenes Fibrin, das bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang an der Luft gefault hatte, dann aber unter Aether in verschlossener Flasche aufbewahrt wurde, enthielt die über dem Bodensatze stehende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von Phenol und Indol. Die gleichen Körper, aber in bedeutend geringerer Menge erhielt Vf. aus gut gereinigtem Leber-Amyloid, nachdem dasselbe unter gleichen Verhältnissen wie das Fibrin 5 Monate hindurch mit dem Wasser in Berührung gewesen war. Die Darstellung des Phenols und Indols führte Verf. nach den von E. Baumann (Zeitschr. f. physiol. Chem. 1. 63) angegebenen Methoden aus. Bei der Destillation mit Schwefelsäure erhielt er aus der filtrirten faulenden Amyloid-Flüssigkeit fette flüchtige Säuren und einen Körper, welcher die Lieben'sche Jodoform-Reaction zeigte. Aus eiweissfreiem Leim bildete sich nach längerer oder kürzerer Einwirkung von Wasser unter den angegebenen Bedingungen weder Indol* noch Phenol.** Auch nach Eiweisskörpern und Peptonen wurde in der Lösung des faulenden Leimes bisher stets vergeblich gesucht, obgleich die Flüssigkeit 7 Monate hindurch alle 3—4 Wochen auf die genannten Körper geprüft wurde. Die mitgetheilten Versuche bestätigen zunächst die Angabe Baumanns, dass Phenol ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper ist. Sie zeigen aber auch ferner an einem neuen Beispiele, dass durch die Einwirkung von Pankreas und von Wasser auf Eiweisskörper gleiche Producte gewonnen werden. (Ztschr. f. physiol. Chem. 1. 339.)

G. Musso, Ueber die *Gegenwart von Sulphaten und Sulphocyanaten in der Kuhmilch.* Die Milch wurde durch Essigsäure coagulirt, das Serum durch Kochen geklärt, mit Salzs. angesäuert und kochend mit Chlorbarium versetzt. Der sich sehr allmälig absetzende flockige Niederschlag enthält grössere Mengen von Eiweisskörpern. Eingeäschert und mit Salpetersäure erhitzt, oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure gekocht bleibt Bariumsulphat zurück, dessen Menge für ein Kilogramm Milch 0,05 bis 0,08 g Schwefelsäureanhydrid entspricht. — Der Verf. hätte den Nachweis liefern müssen, dass diese geringe Menge von Schwefelsäure nicht erst bei Zerstörung der niedergeschlagenen Eiweisskörper durch Oxydation des Schwefels derselben gebildet werde, um so mehr, als andere Analytiker übereinstimmend Schwefelsäure in der Kuhmilch nicht nachzuweisen vermochten. Vf. hat ferner 15 l Milch durch Essigsäure coagulirt, das Serum durch Barytwasser neutralisirt, bis zum Syrup eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand des geklärten Alkoholauszuges, in Wasser gelöst, enthält noch einen schwefelhaltigen Körper, welcher mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Der Vf. betrachtet diesen Körper als ein Sulphocyanat, obwohl die für die Sulphocyanate besonders charakteristischen Reactionen nicht erhalten werden konnten. Wurde behufs quantitativer Bestimmung dieser schwefelhaltige Körper oxydirt und durch Chlorbarium gefällt, so wurden in 13 Versuchen für verschiedene Milchsorten und für je 1 kg Milch zwischen 6 und 21 mg Bariumsulphat erhalten. (Ber. Chem. Ges. 11. 154.)

Wiesner, *Verhalten des Phloroglucins und einiger verwandter Körper zur verholzten Zellenmembran.* Das erste positive Reagens auf Holzsubstanz wurde vor 12 Jahren von dem Vf. angegeben, nämlich schwefelsaures Anilin, welches seitdem zu pflanzenanatomischen Untersuchungen vielfach benutzt wurde. Jüngst hat v. Höhnel eine neue, gleichfalls sehr empfindliche Holzstoffreaction ausfindig gemacht. Er zeigte, dass ein wässeriges oder weingeistiges Kirschholzextract, mit verholzten Zellen zusammengebracht, die Wände der letzteren intensiv rothviolet färbt, wenn dieselben mit Salzsäure befeuchtet werden. Er fand, dass der die Färbung hervorrufende Körper, den er *Xylophilin* nannte, eine grosse Verbreitung im Pflanzenreiche hat. Näheres über die chemische Natur dieses Körpers wurde von Höhnel nicht gefunden. Um die sogen. Xylophilinreaction mehr in der Hand zu haben und um dieses fragliche Xylophilin, welches nach Höhnel's Untersuchungen beispielsweise in der Mehrzahl unserer Holzgewächse vorkommt, kennen zu lernen, wurde im pflanzenphysiologischen Institute zu Wien eine Reihe von Versuchen behufs Identificirung des Xylophilins mit bereits bekannten Substanzen durchgeführt. Es wurde eine Reihe von Glykosiden, vor allen das Phlorizin, dessen häufiges Vorkommen in den Amygdaleen und speciell im Kirschholze lange bekannt ist und dessen consecutive Spaltungsproducte in Vergleich gezogen. Bei diesen Versuchen, welche zum grossen Theile Ambronn unter Anleitung des Vf's. ausführte, stellte es sich heraus, dass das Phloroglucin mit dem Xylophilin

---

*v. Nencki vermisste bei Einwirkung von Pankreas auf Leim das Indol gleichfalls.

**Der in einer faulenden Leimlösung durch Bromwasser entstehende Niederschlag wird nicht krystallinisch. Er ist keine Bromverbindung des Phenols. Auch in einer warmen Leimlösung, welche frisch angefertigt war, erhielt Vf. mit Bromwasser einen flockigen Niederschlag, welcher sich beim Stehen an der Luft aufzulösen schien.

im Wesentlichen identisch ist. Es färbte einen Fichtenspan oder ein nur schwach verholztes Gewebe selbst in verdünnter (0,5 procent.) Lösung noch weit intensiver als ein regelrecht bereitetes Kirschholzextract. Durch die Weselsky'sche Reaction (mit salpetrigsaurem Kali und salpetersaurem Toluidin) liess sich das Phloroglucin im sogen. Xylophilinextracte nachweisen. Da die letztgenannte Reaction nicht nur freies, sondern auch an Protocatechusäure gebundenes Phloroglucin (Maclurin etc) angiebt, ein derartig gebundenes Phloroglucin aber mit Holz und Salzsäure keine Reaction giebt, so eignet sich mit Salzsäure angesäuertes Holz (oder irgend welche andere verholzte Gewebe) zur Nachweisung des freien Phloroglucins und zwar um so mehr, als diese Reaction sehr empfindlich ist. Es lässt sich noch 0,001 p. c. Phloroglucin auf diese Weise auffinden. Auch Pyrogallussäure, Brenzcatechin und Resorcin färben das Holz vor oder nach Ansäurung mit Salzsäure; erstere sehr schwach grünlichblau, die beiden letzteren blauviolet. Aber die Reaction ist auch hier bei Weitem nicht so empfindlich, wie die durch Phloroglucin hervorgebrachte. Im sogen. Xylophilinextracte findet sich eine Spur von Brenzcatechin vor, wodurch es erklärlich wird, dass die hiermit erzielten Färbungen im Vergleiche mit der durch Phloroglucin hervorgerufenen etwas mehr ins Bläuliche ziehen. Höhnel's Xylophilin ist, wie es im Kirschholzextracte vorliegt, mithin ein Gemenge von viel Phloroglucin und etwas Brenzcatechin. Was im Uebrigen von Höhnel als Xylophilin angeführt wird, so ist dasselbe theils auf Phloroglucin, theils auf Brenzcatechin (Resorcin ist, so weit die Versuche reichen, auszuschliessen) oder auf ein Gemenge beider zurückzuführen. Dass das Phloroglucin, wie die Beobachtungen über das Xylophilin vermuthen lassen, in der That im Pflanzenreiche häufig vorkommt, wurde in einer vor 2 Jahren von Weinzierl im pflanzenphysiologischen Institute auf Grund der Weselsky'schen Reaction ausgeführten Untersuchung bereits constatirt. (Wien. Anz. 1878. 13.)

7. Analytische Chemie.

E. Riley, Ueber die *Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl.* Vf. stellte durch vergleichende Versuche fest, dass die Magnesiamethode bessere Resultate liefert als die Bestimmung mittels Molybdänsäure. (Chem. N. **37**. 68.)

H. Hager, Ueber *Butterproben.* Vf. hat die *Bach'sche Butterprobe* (1877. 399) geprüft, indem er reines Butterfett und Kunstbutterfett darnach untersuchte. Die Lösung beider erfolgte bei 20—23° C. Die Lösungen waren völlig klar. Sie fanden an einem Orte Platz, dessen Temperatur stets 14—15° beträgt. Nach zweitägigem Stehen waren beide Lösungen in dem ursprünglichen Zustande völlig klar, ohne eine Spur Ausscheidung. Immerhin mag diese Probe sich gegen Schweinefett und Talg bewähren. Eine gute Kunstbutter vermag sie nicht zu verrathen. Bei einer Temperatur von 10° erfolgt in der Kuhbutterlösung eine Ausscheidung, nicht in der Kunstbutter. — Die *Husson'sche Probe* wurde ebenfalls geprüft (vergl. S. 175), wobei sich für Kuhbutter eine Ausscheidung von 23,8 p. c., dagegen für Kunstbutter eine solche von 15,2 p. c. ergab. Die Ausscheidungen waren über einem Bäuschchen Baumwolle gesammelt und nach dem oberflächlichen, aber mehrstündigen Abtrocknen im Trichter auf Paraffinpapier locker ausgebreitet und nach 2 Stunden der Wägung unterworfen worden. Als nach einer Stunde die Wägung wiederholt wurde, war das Gewicht ein geringeres, es musste also noch weitere Verdunstung stattgefunden haben. Deshalb wurde die Wägung so oft wiederholt, bis nach Verlauf einiger Stunden ein Gewichtsverlust nicht zu constatiren war. Eine optische Verschiedenheit war nicht vorhanden. Wie man sieht, bietet auch diese Butterprobe nichts Zuverlässiges, dürfte aber bei weiterer Prüfung doch nicht zu verachtende Anhaltspunkte für die Erkennung der Kuhbutter gewähren. Ein Uebelstand ist für beide erwähnte Butterproben die Verwendung von Aether, welcher bald Wasser, bald Weingeist oder beide zusammen enthalten kann. Der vom Vf. angewendete ist derjenige der Pharm. Germanica mit einem spec. Gew. von 0,726—0,728. Husson und Bach verwendeten wahrscheinlich einen Aether von höherem spec. Gewichte. Als in der Bach'schen Probe ein Aether von 0,736 spec. Gew. genommen wurde, erfolgten in der Kunstbutterlösung in der That Ausscheidungen. (Pharm. C.-H. **19**. 41.)

8. Technische Chemie.

W. Köhler, Ueber *schlagende Wetter* in Steinkohlengruben, ihre Entstehung, ihr Auftreten und die Mittel sie unschädlich zu machen; eine Darlegung des augenblicklichen Standes unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand nach den Arbeiten von Scott und Galloway, Soulary und Habets. Die schlagenden Wetter entstehen, wenn das Mischungsverhältniss des Grubengases mit Luft in dem Verhältnisse 1:6 bis 1:14 beträgt, und am heftigsten ist die Explosion bei dem Verhältnisse 1:8. Durch Beimengung von Kohlenstaub, der in der Luft suspendirt ist, kann aber die Explosionsfähigkeit noch stattfinden, wenn diese Verhältnisse noch bedeutend überschritten werden. Während z. B. eine Mischung von 1:60 durch Sicherheitslampen nicht mehr erkannt wird, bewirkt die Beimengung von

Kohlentheilchen noch eine Explosion, wenn das Verhältniss 1:112 beträgt. In der Abhandlung wird gezeigt, welchen Einfluss plötzliches Sinken im Thermometerstande oder rasches Steigen der Temperatur ausübt. Zur möglichsten Verhinderung der Explosion wird Folgendes der Beachtung empfohlen: 1. Kräftiger, wenn nöthig künstlicher Wetterzug, dessen Stärke je nach dem Barometer- und Thermometerstande gesteigert werden kann; 2. hinreichender Feuchtigkeitsgehalt der Luft, um den Einfluss des Kohlenstaubes unschädlich zu machen; 3. Ableiten des Gases aus den alten Bauten, ohne es der Diffusion in dem ausziehenden Wetterstrome auszusetzen; 4. Anwendung guter Sicherheitslampen und Ueberwachung der richtigen Benutzung derselben, zugleich auch der Sprengbarkeit in Gruben mit schlagenden Wettern. (Pol. J. **227**. 65. 146.)

Tholander's Versuche über *Reduction der Eisenerze* u. über die *Wirkung der Röstung.* Geröstete Magneteisensteine sind leichter reducirbar als ungeröstete, während Hämatite sich umgekehrt verhalten; letztere sind aber leichter reducirbar als Magneteisensteine, indem sie im ausgedehntesten Maasse Kohlenstoff aus dem zersetzten Kohlenoxydgase aufnehmen. (Nach Bell und Grüner zerlegen sich $2CO$ in $C + CO_2$.) Eisenoxyd giebt in höherer Temperatur in einer Stickstoff- und selbst in einer oxydirenden Atmosphäre Sauerstoff ab, weshalb Hämatit bei zu hoher Temperatur geröstet schwieriger reducirbar und leichter verschlackbar wird, da sich Eisenoxyd leichter zu metallischem Eisen reducirt, als Eisenoxydul. Auch bei Magneteisensteinen ist aus obigem Grunde eine zu hohe Rösttemperatur schädlich; wenn trotzdem im Westmann'schen Ofen bei hoher Temperatur geröstete Magnetite sich höher oxydirt zeigten, so kann die wieder höhere Oxydation in der mässigen Temperatur des Abkühlungsraumes stattgefunden haben. Beim Rösten von Eisenoxydulsilicaten kann der grösste Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergehen, wobei die Kieselsäure ausser chemischer Verbindung tritt. Manganoxydul in Silicaten geht beim Rösten in Sesquioxyd über. — Von den Sulphaten zersetzen sich Eisen- und Kupfersulphat bei einer guten Rothgluth (etwa 650° C.), Zinksulphat schwieriger, Bleisulphat bei etwa 750 u. Kalksulphat in einer den Schmelzpunkt des Silbers übersteigenden Hitze. Pyritknollen, im Eisenerze eingeschlossen, werden oxydirt theils durch das sie umgebende Eisenoxyd, theils schmilzt der Pyrit bei höherer Temperatur, sickert durch Sprünge in der ungebrannten Masse aus und kommt hieodurch mit dem Sauerstoffe im Röstofen in Contact. Kommt in einem Erzstücke Eisensulphat vor, so wird seine Zersetzung durch das Hinderniss verzögert, welches die äussere Lage dem Entweichen des schwefelhaltigen Gases entgegensetzt. Kohlensaurer Kalk und Eisenoxyd geben in höherer, den Schmelzpunkt des Silbers etwas übersteigenden Temperatur, und zwar schon bei der Röstung kalkhaltiger Eisenerze Eisenoxyd-Kalk, weniger leicht reducirbar als reines Eisenoxyd. Wahrscheinlich unterstützt der Eisenoxyd-Kalk im geschmolzenen Zustande die Zersetzung der Eisenoxydulsilicate, indem die Kieselsäure durch das Eisenoxyd ausgetrieben wird und magnetisches Eisenoxyduloxyd entsteht. Zufolge der Tholander'schen Untersuchungen hat man die Röstung der Hämatite in Schweden aufgegeben, ausgenommen den Fall, wo sie zur Austreibung von Schwefel oder zur Erleichterung der Zerkleinerung der Erze erforderlich ist. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **37**. 55.)

L. Pelatan, *Eisenhüttenmännisches aus England.* Forts. und Schluss von S. 152. (B.- und Hüttenm.-Z. **37**. 55. 62.)

Th. Schmidt, Fabrikmässige *Darstellung von Jod, Brom und Kaliumnitrat beim Ammoniaksodaprocess.* (Chem. N. **37**. 56.)

S. Kern, Ueber das *Vorkommen von Sauerstoff im Bessemermetalle.* (Chem. News **37**. 48.)

H. Höfer, Die *Herstellung und Ausrüstung der Petroleum-Bohrbrunnen (Wells) u. der Transport des Rohöles in Nordamerika.* (Oest. Ztschr. **26**. 53.)

Neue Beobachtungen über die chemische Wirkung des elektrischen Effluviums auf die Ueberschwefelsäure,

von

BERTHELOT.

Da die Ueberschwefelsäure sich bei der Einwirkung von Sauerstoff auf schweflige Säure bildet, so liegt die Annahme nahe, dass sie auch direct aus wasserfreier Schwefelsäure und Sauerstoff entstehen könne: $S_2O_6 + O = S_2O_7$. Der Versuch hat diese Annahme in der That bestätigt. In eine Röhre wurde ein bekanntes Gewicht (277 mg) Schwefelsäureanhydrid gebracht, die Röhre mit trocknem Sauerstoffe (ungefähr 60 ccm) gefüllt und dann beide der Einwirkung des Effluviums unter starker Spannung 8 Stdn. lang ausgesetzt. Man erhitzte hierauf die Röhre, um einige kleine Tröpfchen von noch unverändertem Anhydrid zu beseitigen und liess von Neuem das Effluvium einige Stunden lang wirken. Nach Ablauf dieser Zeit war das Anhydrid vollständig verschwunden und an Stelle desselben eine Substanz aufgetreten, welche vollständig das Aussehen der Ueberschwefelsäure zeigte.

Das verschwundene Gasvolum betrug etwas mehr als 20 ccm bei 12°. Die gebildete Substanz besass auch die Zusammensetzung der Ueberschwefelsäure; denn sie gab an eine titrirte Lösung von Eisenvitriol 26,2 mg gleich 9,5 p. c. (bezogen auf Schwefelsäure) Sauerstoff ab, während die Theorie 10,0 p. c. verlangt. Diese Zahlen sind so wenig verschieden, als man bei einem solchen Versuche nur erwarten darf; die geringste Spur von Feuchtigkeit in der Säure oder in dem Gase, sowie eine unbedeutende Menge von Alkali aus dem Glase reichen aus, um die Differenz zu erklären.

Es erschien nöthig der Vergleichung halber trocknen Sauerstoff auf Schwefelsäureanhydrid unter ganz gleichen Umständen in einer gleichen Röhre eine entsprechende Zeit lang einwirken zu lassen, ohne dabei das Effluvium anzuwenden. 364 mg Säure fixirten unter diesen Umständen nur $^1/_{12}$ mg Sauerstoff, ein negatives Resultat, welches sowohl als Controle für die Reaction selbst als auch für die Bestimmung des von der Schwefelsäure fixirten Sauerstoffes dienen kann.

Die Ueberschwefelsäure, nachdem sie einmal gebildet ist, scheint keine unbegrenzte Stabilität zu besitzen, wenigstens nicht, nachdem die Wirkung des Effluviums aufhört. Denn die schönen Krystallnadeln, welche man gleich nach Beendigung des Versuches beobachtet, beginnen schon nach einigen Tagen zu zerfallen und sich in eine Art Schnee zu verwandeln, welcher entweder Schwefelsäureanhydrid oder vielleicht auch eine Verbindung von Schwefelsäure und Ueberschwefelsäure ist. Diese Desaggregation nimmt allmälig zu; nach einem Monate erstreckte sie sich schon auf etwa die Hälfte der Substanz. Dasselbe Product bildet sich auch immer im Anfange der Einwirkung des Effluviums, wonach es scheint, als sei sie ein intermediäres Product.

Die Ueberschwefelsäure erleidet also ebenso wie das Ozon und das Wasserstoffsuperoxyd allmälig eine freiwillige Zersetzung, wenn die fremde Energie, unter deren Einfluss sie entsteht, aufhört zu wirken. Zur Bildung der Ueberschwefelsäure sowohl aus schwefliger Säure als aus Schwefelsäureanhydrid ist immer ein grosser Ueberschuss von Sauerstoff nöthig. Wendet man nur die theoretische Menge an, so verläuft die Reaction schlecht und bleibt unvollständig. Dies ist leicht zu erklären, wenn man erwägt, dass das Effluvium eine doppelte Wirkung ausübt: es zersetzt u. verbindet, und in dem vorliegenden Falle vermag es sowohl die schweflige Säure theilweise in Schwefel und Sauerstoff zu zersetzen, als auch dieselbe Säure mit Sauerstoff wieder zu Ueberschwefelsäure zu verbinden.

Im Allgemeinen zerfallen die binären Verbindungen unter dem Einflusse des

Effluviums gewöhnlich nicht in ihre Elemente durch eine einfache und glatte Spaltung, sondern ein Theil zersetzt sich, während der andere complicirtere Verbindungen eingeht. So entsteht aus Schwefelwasserstoff zugleich Schwefel, Wasserstoff u. ein Wasserstoffpolysulphid, aus gasförmigem Phosphorwasserstoff freier Wasserstoff und fester Phosphorwasserstoff, aus Kohlenoxyd Kohlensäure u. sauerstoffärmere Oxyde, aus Methan Wasserstoff, Acetylen und harzige Kohlenwasserstoffe. Diese Gleichgewichtserscheinungen zwischen reiner glatter Zersetzung und Bildung complexer u. condensirter Verbindungen treten nicht blos bei denjenigen Reactionen auf, welche durch die Elektricität bewirkt werden, sondern man beobachtet sie auch bei den durch die Wärme veranlassten Vorgängen. Auf diesem Wege gelang bekanntlich dem Vf. die pyrogene Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe. Es ist ferner wahrscheinlich, dass sich auch bei den durch das Licht eingeleiteten chemischen Processen analoge Gleichgewichte herstellen, z. B. innerhalb der Gewächse und zwar in Folge der doppelten Tendenz einerseits zur Zersetzung der Kohlensäure unter Sauerstoffaustritt und Bildung condensirter Verbindungen, und andererseits zur Regeneration derselben Kohlensäure auf Kosten des freien Sauerstoffes und der organischen Verbindungen.

Alle diese Gleichgewichte, welche bei den elektrischen, pyrogenen und photogenen Synthesen auftreten, zeigen denselben Charakter: Sie sind die Resultate zweier einander entgegengesetzten Energien, nämlich einer chemischen Energie, welche zwischen den aufeinander wirkenden Körpern Reactionen (Verbindungen, Condensationen und mitunter auch Zersetzungen) zu realisiren strebt, bei denen die grösstmögliche Wärme entwickelt wird, und im Gegensatze hierzu einer calorischen, optischen und elektrischen Energie, welche die umgekehrten Reactionen zu veranlassen strebt, die gewöhnlich mit der Absorption von Wärme (Zersetzung der Kohlensäure, Bildung von Ozon, Ueberschwefelsäure etc.) verbunden sind. Mitunter compliciren sich diese Wirkungen noch, wie es z. B. der Fall ist, wenn Acetylen, das aus Methan unter Absorption von Wärme entsteht, in Benzol u. andere condensirte Kohlenwasserstoffe unter Entwickelung von Wärme übergeht. Wenn die fremde Energie, die der Bildung solcher neuen Verbindungen günstig ist, zu wirken aufhört, so hören auch die Gleichgewichtsbedingungen, unter deren Einfluss jene entstanden sind, auf und es geschieht nicht selten, dass die neuen Verbindungen sich allmälig wieder völlig zersetzen. (C. r. 86. 277.)

Ueber die Hydrate der Hydrosäuren.

von

BERTHELOT.

Die chemischen Erscheinungen, welche bei der allmäligen Einwirkung von Wasser auf Hydrosäuren auftreten, in Verbindung mit den Beobachtungen über die Spannungen der Anhydride dieser Säuren in ihren Lösungen haben den Vf. dahin geführt, bestimmte Verbindungen zwischen dem Wasser und den Hydrosäuren anzunehmen. Durch die Existenz und die Eigenschaften dieser Verbindungen gelang es, die umgekehrten Reactionen zu erklären, welche die Hydrosäuren je nach dem Grade ihrer Concentration veranlassen, z. B. die Fällung der metallischen Sulphide durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung und umgekehrt die Wiederauflösung derselben Sulphide durch conc. Salzsäure, die reciproken Deplacirungen der Cyanwasserstoffsäure in dem Cyanquecksilber durch conc. Salzsäure und der Salzsäure durch Cyanwasserstoffsäure in verdünnter Quecksilberchloridlösung; endlich die

Bildung von Jodwasserstoff aus Jod durch Lösungen von Schwefelsäure u. schwefliger Säure und umgekehrt die Zersetzung derselben Hydrosäure durch Schwefel oder conc. Schwefelsäure (1873. 571. 679. 684.)

In Folgendem theilt Vf. einige neue Beobachtungen mit, welche die Existenz bestimmter Hydrate ausser Zweifel stellen. Durch Sättigung von Wasser mit Bromwasserstoffgas bei einer Temperatur von nahezu 0° wurde eine Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung fast genau der Formel $HBr + 2H_2O_2$ entsprach. In der Hoffnung, dieses Hydrat in krystallinischem Zustande zu erhalten, wurde die Lösung durch eine Kältemischung abgekühlt; bei fortgesetzter Einleitung von Bromwasserstoff wurde fast nichts mehr davon aufgenommen, dagegen erstarrte bald das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse, welche bei der Analyse 68,9 HBr u. 31,1 HO ergab, während obige Formel 69,3 HBr und 30,7 HO verlangt. Dieses Hydrat schmilzt bei —11°.

Eine analoge Verbindung existirt auch für die Chlorwasserstoffsäure. Denn Vf. fand bei früheren Untersuchungen, dass die gesättigte wässerige Salzsäure bei —12° sich mehr und mehr der Zusammensetzung $HCl + 2H_2O_2$ nähert. Pierre und Puchot haben dieses Hydrat sogar krystallinisch erhalten und seinen Schmelzpunkt bei —11° beobachtet (1876. 177). Vf. hat dieses Hydrat von Neuem untersucht und die Schmelzungswärme desselben gemessen. Es kann lange Zeit im Zustande der Ueberschmelzung bei —22° bleiben. Es genügt, das Hydrat in einer grossen Menge Wasser einmal in krystallinischem Zustande, das andere Mal bei derselben Temperatur (—18,5°) in flüssigem Zustande aufzulösen. Die Differenz zwischen den beiden beobachteten Wärmetönungen ergiebt die Schmelzungswärme. Vf. fand für $HCl + 2H_2O_2$ (71,5 g) —2,47 Cal., welche Zahl zu einigen Bemerkungen Anlass giebt. Sie weicht kaum von der auf die gleiche Temperatur reducirten Schmelzungswärme des Wassers, — 2,54 Cal., welches darin enthalten ist, ab. Hieraus folgt, dass die Bildung des festen Hydrates aus festem Wasser dieselbe Wärmeentwickelung giebt, wie die Bildung des flüssigen Hydrates aus flüssigem Wasser. Eine solche Relation erinnert an die, welche zwischen der Schmelzungswärme des Wassers und der des wasserhaltigen phosphorsauren Natrons existirt, welche letztere bei +30° auch nur um $^1/_{12}$ grösser ist als erstere, wie sich aus einer Berechnung der von Person gemachten Beobachtungen ergiebt. Eine ähnliche Rechnung zeigt, dass die Schmelzungswärme des Chlorcalciums, $CaCl + 6H_2O_2$, welche bei 28,5° = —4,46 Cal. beträgt (Person), von der des in dem Salze enthaltenen Wassers, welche bei derselben Temperatur —5,06 beträgt, übertroffen wird. Gewiss sind diese Relationen der Beachtung werth, doch gestatten sie keine allzugrosse Verallgemeinerung.

Vf. hoffte auch die spec. Wärme des flüssigen Hydrates $HCl + 2H_2O_2$ zwischen —18° und +12° zu bestimmen. Die Versuche ergaben für die Gewichtseinheit eine spec. Wärme nahezu gleich 1. Allein dieser Werth entspricht nicht der wahren spec. Wärme, weil das Hydrat sich zwischen —18° und +12° theilweise dissociirt, wobei durch Entwickelung von gasförmiger Säure Wärme absorbirt wird, welche Absorption nothwendig in jener Zahl mit enthalten ist.

Die Bildungswärme des krystallinischen Hydrates kann auf Grund der obigen Zahlen in Verbindung mit früheren Resultaten berechnet werden, denn letztere führten dazu, die Bildung des flüssigen Hydrates bei 15° durch

$$HCl + 2H_2O_2 \text{ entwickelt } + 17{,}43—5{,}81 = +11{,}62 \text{ Cal.}$$

auszudrücken. Um diesen Werth auf —18° umzurechnen, müsste man die spec. Wärme des Hydrates kennen, was nicht der Fall ist. Nimmt man aber als eine erste Annäherung an, dass diese specifische Wärme gleich der Summe der ihrer Composanten ist, so genügt es, der obigen Zahl die Schmelzungswärme hinzuzufügen, wodurch man für die Bildung des krystallisirten Hydrates

$$HCl + 2H_2O_2 \text{ entwickelt } + 14{,}1 \text{ Cal}$$

erhält.

Vf. hat ferner versucht das Jodwasserstoffhydrat in krystallinischem Zustande zu erhalten. Diese Säure besitzt in flüssigem Zustande nicht dieselbe Zusammensetzung wie ihre Verwandten, sondern nähert sich vielmehr der Formel $HJ+3H_2O_2$. Bis -30^0 abgekühlt krystallisirt sie nicht. Indessen wird die Existenz eines solchen Hydrates durch den Umstand wahrscheinlich gemacht, dass das Verhältniss der gelösten Säure sich nicht erheblich ändert, wenn man die Sättigungstemperatur erniedrigt. Bei der Bildung des flüssigen Hydrates werden +15,6 Cal. entwickelt.

Folgendes ist eine Zusammenstellung der einfachsten Säurehydrate, welche man bis jetzt kennt:

1. $HCl + H_2O_2$ entspricht dem krystallisirten Hydrate der Schwefelsäure, $S_2O_8H_2 + H_2O_2$, und vielleicht auch dem Kalihydrate $KHO_2 + H_2O_2$, welches letztere indess bis jetzt noch nicht isolirt ist.

2. $HCl + 2H_2O_2$, flüssig und krystallisirt. Bei seiner Bildung werden im flüssigen Zustande —11,6, im festen ca. +14,1 Cal. entwickelt.

$HBr + 2H_2O_2$, flüssig und krystallisirt. Bei seiner Bildung im flüssigen Zustande werden +14,2 Cal. frei.

Dieses Hydrat scheint bei der Zersetzung des Kupfer- und Quecksilbersulphides, welche beide durch höchst concentrite Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen werden, eine wesentliche Rolle zu spielen. Es entspricht dem Salpetersäurehydrate $NO_6H + 2H_2O_2$, dessen Entstehung aus gasförmiger Salpetersäure NO_6H und flüssigem Wasser, $2H_2O_2$, eine Wärmetönung von +12,2 Cal. giebt, welche der obigen nahe steht.

Die Hydrate, welche eine grössere Menge Wasser als $2H_2O_2$ enthalten, sind nur in flüssigem Zustande bekannt, da ihr Schmelzpunkt tiefer liegt als -35^0, was aus der Möglichkeit hervorgeht, Kältemischungen aus Schnee und concentrirteren Hydraten herzustellen.

3. $HJ + 3H_2O_2$. Bei der Darstellung desselben im flüssigen Zustande werden +15,6 Cal. entwickelt.

Die Verbindung von Wasser mit den übrigen Hydrosäuren in demselben Verhältnisse ergiebt für HCl + 13,6, für HBr + 16,2; aber nichts beweist hier die Existens bestimmter chemischer Verbindungen.

4. $HBr + 4,5H_2O_2$, flüssig, entwickelt +17,5 Cal.

$HJ + 4,5H_2O_2$, flüssig, entwickelt +17,0 Cal.

Die Existenz von Hydraten dieser Zusammensetzung wird durch die Gestalt der thermischen Curven der gelösten Säuren und durch das Studium der Spannungen derselben wahrscheinlich gemacht, was Vf. in seinen früheren Untersuchungen gezeigt hat. Diese Hydrate entsprechen dem krystallisirten Baryt- und Strontianhydrat, $BaHO_2 + 9HO$, $SrHO_2 + 9HO$.

5. $HCl + 6,5H_2O_2$, flüssig, entwickelt +14,0 Cal.

Diese Verbindung entspricht nahezu der Grenze, bei welcher die Fällung der gelösten alkalischen Chloride durch conc. Salzsäure eintritt, und auch derjenigen Grenze, bei welcher sich die Reaction der Salzsäure auf Schwefelantimon u. Schwefelsilber umkehrt. Die Existenz eines gleichen Hydrates wird auch durch die Umkehrungsgrenze der Reactionen zwischen Jodwasserstoff und gasförmiger schwefliger Säure, oder zwischen Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff angezeigt. Verschiedene Zeichen sprechen auch für die Existenz eines analogen Salpetersäurehydrates, was auch ganz mit den frappanten Analogien im Einklange stehen würde, welche durch die thermischen Beobachtungen zwischen der Salpetersäure und der Chlorwasserstoffsäure festgestellt sind.

Alle diese Hydrate spielen eine sehr wesentliche Rolle bei der chemischen Statik der Lösungen. (C. r. 86. 279.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine Methode zur Bestimmung des Siedepunktes, von Al. Handl und R. Pribram. Das Verfahren beruht auf der Definition des Siedepunktes als derjenigen Temperatur, bei welcher die Spannkraft der gesättigten Dämpfe einer Flüssigkeit dem äusseren Luftdrucke gleich ist. Soll die Siedetemperatur zur Charakterisirung einer Substanz dienen, so muss sie nothwendig bei einem immer gleichen Drucke, z. B. dem Barometerstande von 760 mm, bestimmt sein. Das gewöhnliche Verfahren der Siedepunktsbestimmung macht das Beobachtungsresultat vom zufälligen äusseren Luftdrucke abhängig und bietet keine Anhaltepunkte, welche ermöglichten, die beobachtete Siedetemperatur auf den Normaldruck zu reduciren Die Siedepunktsbestimmungen vom äusseren Luftdrucke unabhängig zu machen, war nun das Bestreben der Vff. und die im Nachstehenden zu beschreibende Methode ermöglicht überdies, die Bestimmung mit sehr geringen Flüssigkeitsmengen durchzuführen, ohne Substanzverlust mit derselben geringen Quantität beliebig oft zu wiederholen und dadurch zu controliren. Der Apparat, dessen sie sich zur Ausführung ihrer Methode bedienen, und welchen sie nach einer Reihe von Vorversuchen bewährt gefunden haben, besteht aus einem U-förmig gebogenen, nicht sehr dickwandigen, ungefähr 12 mm weiten Glasrohr mit einem ca. 100 mm langen, geschlossenen, und einem ebenso langen offenen, mit der Atmosphäre communicirenden Schenkel. Das Rohr wird auf beiden Schenkeln mit einer Millimetertheilung versehen und bei der Beobachtung so aufgestellt, dass die gleichbezeichneten Theilstriche der beiden parallelen Schenkel je in derselben Horizontalebene liegen. Der zugeschmolzene Theil wird, nachdem das ganze Rohr sorgfältig gereinigt und getrocknet worden, vorsichtig mit luftfreiem Quecksilber gefüllt, worauf man etwa 0,5 bis 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit über das Quecksilber aufsteigen lässt. Um diese Füllung leicht und sicher und ohne Substanzverlust durchführen zu können, benutzt man einen, nach Art der Quecksilberluftpumpen construirten Apparat, der im Original näher beschrieben ist. Ist die Füllung erfolgt, so erhöht man die Temperatur des Beobachtungsrohres so weit, bis durch die Spannkraft der im geschlossenen Schenkel auftretenden Dämpfe das Quecksilber derart herabgedrückt wird, dass es in beiden Schenkeln nahezu in gleicher Höhe steht.

Die Vff. beabsichtigten ursprünglich die Temperatur immer so zu reguliren, dass die Differenz der Quecksilbersäulen in den beiden Schenkeln den jeweilig vorhandenen Luftdruck auf 760 mm ergänze, wobei sie also gerade die dem Normaldrucke entsprechende Siedetemperatur erhalten hätten. Wenn nun auch eine solche Regulirung der Temperatur bei Anwendung von Gasflammen durchführbar erscheint, ist sie doch bei Verwendung anderer Beheizungsquellen schwierig und zeitraubend, und deshalb modificirten die Vff. ihr Verfahren derart, dass sie durch mehrere Beobachtungen die nöthigen Anhaltepunkte für die Reduction des Siedepunktes auf den Normalbarometerstand gewinnen und denselben durch Interpolation bestimmen konnten.

Man steigert nämlich die Erwärmung so lange, bis sich bei einer constanten Temperatur, auch eine constante, nicht allzu grosse Differenz der Höhen der Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln des Beobachtungsrohres herstellt. Ist dann die Temperatur $= t^0$, die Höhe des Quecksilbers im äusseren (offenen) Schenkel des Beobachtungsrohres über einem beliebigen Nullpunkte $= a$, die Höhe des Quecksilbers im inneren (geschlossenen) Schenkel über demselben Nullpunkte $= i$ und b der äussere Barometerstand, so ist vorbehaltlich aller nöthigen Correctionen, die Spannkraft e des gesättigten Dampfes bei der Temperatur t gegeben durch die Gleichung:

$$e = b + a - i.$$

Wenn man nun darauf verzichtet, gerade die bestimmte Spannkraft $e = 760$ mm zu erreichen, so kann man leicht mehrere, wenig von einander verschiedene constante Temperaturen herstellen und die ihnen entsprechenden Spannungen beobachten, woraus sich dann auf graphischem Wege oder auch durch Rechnung der Gang der Spannkräfte der gesättigten Dämpfe in der Nähe des normalen Siedepunktes construiren und der letztere selbst ermitteln lässt. Selbstverständlich ist man im Stande, die Beobachtungen mit einer und derselben sehr geringen Flüssigkeitsmenge beliebig oft zu wiederholen und in so enge Temperaturintervalle zu verlegen, als für die Verlässlichkeit der Resultate nöthig erscheint. Nur ist dabei zu bemerken, dass die Dämpfe im Innern des Beobachtungsrohres einige Zeit brauchen, um die Temperatur der Umgebung, welche durch ein unmittelbar an das Beobachtungsrohr anschliessendes Thermometer angezeigt wird, anzunehmen und dass die Entwickelung der gesättigten Dämpfe aus der Flüssigkeit langsam erfolgt. Man bemerkt daher auch, dass der Stand der Quecksilbersäule im Beobachtungsrohre sich noch durch einige Zeit ändert, während die Temperatur der Umgebung bereits constant ist, und muss demnach selbstverständlich für die Beobachtung jenen Zeitpunkt abwarten, wo sowohl t als e keine Veränderung mehr erleiden. Um in dieser Beziehung möglichst sicher zu gehen, beobachten die Vff. immer bei Umkehrpunkten der Temperatur und der Spannkraft, so dass sie durch entsprechende Regulirung der Flammen abwechselnd je ein Maximum und ein Minimum herbeiführen, welche dann derart gewählt werden, dass man der Spannkraft von 760 mm möglichst nahe kommt, beziehungsweise dieselbe zwischen die einzelnen Beobachtungen eingeschlossen erhalte. Bedeutend leichter dürfte man durch Anwendung solcher Beobachtungsröhren zum Ziele gelangen, bei welchen das Thermometer in den geschlossenen Schenkel selbst eingeschmolzen ist.

Zur Erwärmung des Beobachtungsrohres kann man bei Temperaturen bis zu 100° ein Wasserbad, bei höheren ein Oelbad verwenden; selbstverständlich muss der offene Schenkel dann so lang sein, dass er über das Niveau des Bades herausragt. Die Anwendung des Oeles bietet insofern eine Schwierigkeit, als dasselbe nach kurzem Gebrauche dunkel und undurchsichtig wird und bei ausgedehnteren Versuchsreihen zu häufig erneuert werden müsste. Die Vff. benutzen deshalb ein Luftbad, das sich bei allen Versuchen vollkommen bewährte. Dasselbe besteht aus einem doppelwandigen, durchaus hart gelötheten Kupferkasten, in Form der gewöhnlichen Trockenschränke. Die eine Seite ist durch eine einfache, gut passende, mit einer eingesetzten Glasplatte versehene Thüre verschliessbar; der Zwischenraum der doppelten Wände wird mit Oel gefüllt. Im inneren Raume dieses Kastens, welcher einen Würfel von ungefähr 16 cm Kantenlänge darstellt, steht auf Metallfüssen ein anderer, aus 5 einfachen Kupferwänden und einer Glaswand gebildeter Würfel von 14 cm Kantenlänge, so dass also zwischen diesem und dem äusseren Kasten auf allen Seiten ein mit Luft erfüllter Zwischenraum von 1 cm sich befindet. Das Beobachtungsrohr wird nach erfolgter Füllung in den inneren Würfel gebracht und daselbst durch ein einfaches Drahtgestell in verticaler Stellung erhalten. Durch eine Tubulatur führt man von oben her ein empfindliches Thermometer in der unmittelbarsten Nähe des Beobachtungsrohres ein oder verwendet ein mit einem eingeschmolzenen Thermometer versehenes Beobachtungsrohr. Beobachtet man durch ein in eine Tubulatur des äusseren Kastens eingesenktes zweites Thermometer die Temperatur des Oeles, so lässt sich leicht, selbst bei unvollkommenen Heizungsmitteln, die Temperatur im Inneren des Kastens längere Zeit bis auf 0,1° constant erhalten. Nimmt man die nöthigen Ablesungen mit dem Kathetometer vor, so kann selbstverständlich die früher erwähnte Theilung auf dem Beobachtungsrohre in Wegfall kommen, doch lässt sich auch recht gut mit freiem Auge beobachten, namentlich wenn man sich mit einer nur bis auf 1 mm genauen Druckangabe begnügen will, was bei dem Umstande, dass sich die Spannkräfte viel rascher ändern als die Temperaturen, in der Regel hinreichend ist. Durch entsprechende Aufstellung des ganzen Apparates ist es leicht möglich das Licht in den inneren Kastenraum derart einfallen zu lassen, dass die Ablesung keinerlei Schwierigkeit bietet.

Von Correctionen, welche an den beobachteten Grössen anzubringen wären, um ein vollkommen genaues Resultat zu erhalten, sei zunächst hervorgehoben jene, welche wegen der Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers in Anwendung kommen muss. Bezeichnen wir mit α den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, mit β jenen des Glases, mit t die beobachtete Temperatur der Dämpfe, mit a und i wie bereits früher die Ablesungen der Quecksilberhöhe in beiden Schenkeln, so ist in der Formel

$$e = b + a - i$$

für $(a - i)$ der corrigirte Werth $(a - i)\,[1 - (\alpha - \beta)\,t]$ zu setzen, welcher übrigens auch bei hohen Temperaturen und grossen Niveaudifferenzen von dem uncorrigirten kaum mehr als 1 mm verschieden ist.

Es wäre weiter noch die Frage zu erwägen, ob sich namentlich bei höheren Temperaturen, ein Einfluss etwa abdunstender Quecksilberdämpfe geltend mache, wodurch eine Correctur der Spannkraftangabe bedingt wäre. Wiewohl nun a priori bei dieser Versuchsanordnung ein solcher Einfluss nicht wahrscheinlich erscheint, da ja niemals die gesammte Flüssigkeitsmenge zur Verdampfung gelangt, somit die Quecksilbersäule stets von einer Flüssigkeitsschicht bedeckt bleibt, wiewohl auch unsere Versuchsreihen für die Annahme der Verdampfung von Quecksilber keinerlei Anhaltepunkte bieten, da die erhaltenen Resultate mit den auf anderem Wege genau ermittelten Siedepunkten der bisher untersuchten Flüssigkeiten sehr genau übereinstimmen, so werden die Vff. doch nicht unterlassen diese Frage durch directe Versuche sicherzustellen. Nicht zu übersehen ist, dass diese Methode die Anwendung reiner Substanzen voraussetzt, und dass man auch bei Beobachtung eines Gemisches von verschieden flüchtigen Stoffen naturgemäss für jede Temperatur eine constante Dampfspannung finden muss, weil das Mischungsverhältniss der vorhandenen Substanzen sich während der Beobachtung nicht verändern kann, während man bei der gewöhnlichen Methode der Siedepunktsbestimmung durch die Veränderlichkeit der beobachteten Siedetemperatur darauf aufmerksam gemacht wird, dass man es nicht mit einer reinen Substanz zu thun hat.

Während die Vff. mit diesen Untersuchungen beschäftigt waren, kam ihnen die Notiz im „Chem. Centralbl." vom 18. April v. J. zu, der zu Folge MAIN in den Chem. News 5. 35. 59 ein Verfahren zur Bestimmung des Siedepuzktes beschrieben hat, darauf beruhend, dass er die zu untersuchende Flüssigkeit stets unter dem Normaldrucke von 760 mm zu halten sucht. Diese Notiz veranlasste die Vff. noch vor Abschluss der weiter zielenden Versuche den von ihnen befolgten Weg der Siedepunktsbestimmung mitzutheilen. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. II. Abth. 76. 7.)

Beitrag zur Theorie der Leimung des Papieres, von A. TEDESCO. Der Aufsatz von WURSTER (S. 15) veranlasst den Vf. zu folgenden allerdings noch unvollkommenen Mittheilungen. Zur Darstellung der Harzlösung wird 15 bis 20 p. c. des Harzes an Soda verwendet, und die Lösung enthält daher einen grossen Ueberschuss von freiem Harze, jedoch nicht, wie W. meint, mechanisch vertheilt, sondern wirklich in Lösung, aus der sich durch Filtriren oder andere mechanische Trennungsmethoden das Harz nicht abscheiden lässt.

Der Zusatz von Stärke hat beim Papiere wie in der ganzen Textilindustrie den Zweck, als Appretur einen gewissen Glanz zu geben, und hat mit dem Leimen nichts zu thun.

Es ist richtig, dass Harzlösung durch Kohlensäure zersetzt wird und festes Harz in Form von Flocken herausfällt; doch ist diese Zersetzung eine sehr unvollkommene, und die Kohlensäure des zum Verdünnen der Lösung verwendeten Wassers wie die des Holländers genügt nicht, um eine vollständige Abscheidung zu bewerkstelligen. Dagegen kann durch kalkhaltiges Wasser eine vollständige Fällung eintreten, und in der Praxis findet auch eine solche je nach der Beschaffenheit des Wassers mehr oder weniger vollständig statt. Der flockige Niederschlag, welcher sich leicht abfiltriren lässt, ist eine Verbindung des Harzes mit Kalk. Vf. hatte Gelegenheit, das Wasser zweier Papierfabriken auf diese Verhältnisse zu prüfen, und fand, dass das eine Wasser eine sehr starke Fällung hervorbringt, während bei dem anderen der grösste Theil der Harzlösung unzersetzt blieb. Wurden die beiden Wässer gekocht, um die gelöste Kohlensäure zu entfernen, wobei jedoch der Kalkgehalt als Gyps in Lösung blieb, so änderte sich doch nichts an dem ursprünglichen Resultate. Weiter hat er gefunden, dass selbst das freie Harz aus alkoholischer Lösung durch schwefelsaure Thonerde als eine Thonerdeverbindung gefällt wird. Setzt man zu einer Lösung von Harz in absolutem Alkohol concentrirte Lösung von schwefelsaurer Thonerde (damit nicht durch starke Verdünnung freies Harz ausfallen kann), so entsteht sofort ein compacter Niederschlag, der sich sehr rasch abscheidet. Die darüber stehende Flüssigkeit hat die ursprünglich stark gelbe Farbe verloren — ein Zeichen, dass das Harz verschwunden ist, und enthält zwar viel Schwefelsäure, aber keine Thonerde mehr. Aus ätherischer Lösung wird das Harz nicht gefällt, weder durch schwefelsaure Thonerde, noch durch Schütteln mit Wasser. Hingegen erhält man einen Niederschlag, wenn man die ätherische Lösung der Harz-Thonerde-Verbindung, sei dieselbe mit oder ohne Ueberschuss von schwefelsaurer Thonerde erzeugt, mit Wasser schüttelt. Extrahirt man geleimtes Papier mit Aether, so verliert dasselbe die Undurchlässigkeit für Wasser und Tinte. Schüttelt man die erhaltene Lösung mit Wasser, so fällt ein weisser Niederschlag heraus. Behandelt man geleimtes Papier mit absolutem Alkohol, so bleibt es nach wie vor leimfest, und doch könnte dies nicht der Fall sein, wenn die Leimung nach WURSTER blos in freiem Harze bestände, da letzteres in Alkohol ebenso leicht löslich ist wie in Aether. Tränkt man ungeleimtes Papier mit alkoholischer Harzlösung u. dunstet den Alkohol ab, so erhält man zwar gut geleimtes Papier, dasselbe hat aber die gelbe Farbe des Harzes angenommen. Wird die alkoholische Harzlösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Harz aus derselben in Milchform ab, wird aber dann vom Papiere nicht mehr aufgenommen und wirkt nicht leimend. Behandelt man hingegen harzsauren Kalk oder in Milchform ausgeschiedenes Harz mit schwefelsaurer Thonerde, so wird letztere gleichfalls gebunden; doch ist die Umsetzung eine viel langsamere und unvollkommnere, da das Harz sich eben in fester Form befindet. Durch Versuche im Grossen hat Vf. ferner festgestellt, dass selbst basische Thonerdesalze in Verbindung mit Harz leimend wirken. Man kann ein Chloraluminium darstellen, welches auf 3 Aeq. Chlor 6 Aeq. Aluminium enthält, mithin das Dreifache des neutralen Salzes. Dieses Präparat, welches natürlich nicht mehr sauer reagirt, wirkt gerade so wie die gewöhnlich sauer reagirende schwefels. Thonerde. Hierdurch ist die Ansicht von W., dass die Zersetzung des Leimes durch die saure Reaction bedingt ist, unhaltbar. Endlich ist es auch unrichtig, dass Thonerdehydrat nicht anticapillarisch wirkt. Tränkt man ungeleimtes Papier mit neutraler essigsaurer Thonerde u. trocknet dasselbe bei höherer Temperatur, so zersetzt sich die essigsaure Thonerde, die Essigsäure verflüchtigt sich, während das Thonerdehydrat zurückbleibt. Man erhält hierdurch ein Papier, welches, wenn auch nicht geleimt, doch für Wasser viel weniger durchlässig ist wie früher.

Aus Obigem könnte man die Theorie des Leimens in folgenden Sätzen zusammenfassen.

Die Leimung des Papieres mittels vegetabilischem Leime, wie sie gegenwärtig in der Praxis gehandhabt wird, ist durch die Verbindung von Harz mit Thonerde bedingt. Mit freiem Harz in Lösung kann man an und für sich auch leimen; doch wird das Papier stark gelb gefärbt, und ist diese Operation überhaupt praktisch nicht durchzuführen, da man das fertige Papier mit alkoholischer Harzlösung behandeln und den Alkohol dann abdampfen müsste, um dem Harz das Lösungsmittel zu entziehen. Wäre das Harz weiss und löste es sich in Wasser, so könnte man damit gerade wie mit thierischem Leime arbeiten; so aber bleibt in der Praxis nichts weiter übrig, als die Verbindung des Harzes mit Thonerde auf der Faser zu erzielen. Die Thonerde wirkt hierbei gleichzeitig anticapillarisch und wird bekanntlich von der Faser begierig aufgenommen. Auf letzteren Eigenschaften beruht ja die so vielfache Anwendung der Thonerdesalze in der Färberei und Gerberei. Die Harzlösung der Papierfabrikanten enthält freies Harz in harzsaurem Natron gelöst Wird diese in kalk- und kohlensäurehaltiges Wasser gebracht, so scheidet sich mehr oder weniger Harz in fester Form ab. Damit dasselbe mit der Thonerde eine Verbindung eingeht, muss ein grosser Ueberschuss von Thonerdesalz genommen werden, da die Einwirkung beider Körper auf einander eine unvollkommene ist und doch möglichst viel Harz umgesetzt werden muss.

Je stärker der Kalkgehalt des Wassers ist, desto mehr Harz wird in fester Form abgeschieden, desto grösser ist der zur Zersetzung nothwendige Ueberschuss an Thonerdesalz. Es erklärt sich hierdurch der grosse Unterschied in dem Verbrauche an schwefelsaurer Thonerde in den verschiedenen Fabriken. Während der Harzverbrauch nahezu gleich ist, wird an schwefelsaurer Thonerde zwischen 5 bis 12 p. c., ja noch mehr, von der Papiermasse angewendet. Da ein Wasser, das viel kohlensauren Kalk enthält, auch viel Kohlensäure und umgekehrt hat, so müsste man nach W. bei solchem Wasser am wenigsten Thonerdesalz gebrauchen, was vollkommen der Praxis widerspricht.

Zum Schlusse bemerkt Vf. noch, dass auch er gefunden hat, dass Harz-Thonerde-Verbindungen verschiedene Eigenschaften besitzen, je nachdem beim Fällen des Harzes mit oder ohne Ueberschuss von schwefelsaurer Thonerde gearbeitet wurde. Er behält sich vor, in einem späteren Artikel weitere Resultate seiner Untersuchungen über die eigentliche Natur dieser Verbindungen, welche allerdings in Obigem noch nicht vollständig klar gelegt sind, mitzutheilen, da er diese Arbeit noch nicht als abgeschlossen betrachtet und nur durch den beregten Artikel veranlasst wurde, schon jetzt die von ihm gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen. (Pol. J. **226.** 600.)

Einfaches Verfahren einen Alkoholgehalt in ätherischen Oelen nachzuweisen. Dieses Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des wasserfreien concentrirten Glycerins, mit ätherischen Oelen keine Verbindung einzugehen, dagegen in Alkohol leicht löslich zu sein. Bekanntlich werden ätherische Oele, insbesondere die kostbarsten unter ihnen, aus Gewinnsucht nicht selten mit Alkohol vermischt in den Handel gebracht. Um nun einen solchen Zusatz von Alkohol zu constatiren und annähernd auch quantitativ zu bestimmen, nimmt man einen kleinen, einige Millimeter weiten, in ca 12 ccm genau eingetheilten gläsernen Messcylinder, füllt ihn zur Hälfte (bis zum 6. Theilstriche) mit chemisch reinem Glycerin von 1,25 spec. Gew. und hierauf die andere Hälfte mit dem zu prüfenden ätherischen Oele, verschliesst den Messcylinder mit dem Daumen, durchschüttelt kräftig dessen Inhalt und überlässt ihn hierauf einige Zeit der Ruhe, d. h. bis wiederum eine vollständige Klärung und Trennung beider Flüssigkeiten eingetreten. Bei Prüfung specifisch sehr leichter Oele tritt diese Klärung und Trennung oft schon nach Verlauf von wenigen Minuten ein. An der Volumzunahme des Glycerins erkennt man nunmehr genau die Menge des in dem geprüften Oele vorhanden gewesenen Alkohols. (Pol. Notizbl. **33.** 16.)

Ueber das Verhalten des Phosphors zu verschiedenen Metallsalzlösungen, von Rud. Böttger. Der Phosphor, obwohl der Klasse der Metalloide angehörend und als vollkommener Nichtleiter der Elektricität bekannt, zeigt in seinem Verhalten zu gewissen Metallsalzsolutionen ein so ausserordentlich starkes Reductionsvermögen, dass man versucht werden möchte, ihn zu den Elektricitätsleitern zu rechnen, begabt mit Eigenschaften, die wir, wie z. B. beim Zink und Eisen, bisher nur bei stark elektropositiven Metallen zu finden gewohnt waren. Legt man z. B. ein Stück wohlgereinigten Phosphor (durch Behandlung mit einer schwach erwärmten mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzten Lösung von doppelt chromsaurem Kali erhalten) in eine Auflösung von Chlorgold, so überzieht sich seine ganze Oberfläche in kurzer Zeit mit einer rein metallisch glänzenden, nicht selten millimeterdicken Schicht Goldes. In einer conc. Lösung von schwefels. Kupfer umkleidet er sich mit einer krystallinischen Schicht reinsten metallischen Kupfers. Aus einer Chlorpalladiumlösung fällt er nach und nach alles Metall in Gestalt von Palladiumschwarz. In Silbersalzsolutionen scheidet sich schwarzes Phosphorsilber aus. Platin-, Uran-, Nickel-, Eisen-, Zink-, Cadmium- und Kobaltsalze dagegen werden nicht durch Phosphor bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur zersetzt. (Pol. Notizbl. **33.** 30.)

Technische Notizen.

Flussstahlerzeugung in Flammöfen, von J. Osann. Beim Herdschmelzen ist eine oxydirende Flamme zu vermeiden, da es Oxyde des Eisens sind, welche den Stahl verschlechtern. Die Generatorgase werden deshalb ganz oder zum Theil durch Gase ersetzt, welche mittels trockner Destillation aus Petroleum, Fetten etc. erzeugt sind. (D. Pat. Nr. 242 vom 25. Juli 1877; Ber. Chem. **11.** 261.)

Abdampf- und Calcinirofen, von J. Schneider und S. Menzel. Dieser Ofen soll namentlich zur Wiedergewinnung des Natriumhydrates aus der zur Bereitung von Holzcellulose verwandten Natronlauge dienen. (D. Pat. Nr. 241 vom 4. Jul. 1877; Ber. Chem. Ges. **11.** 261.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 14. **Chemisches** 3. April 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Das Reductions-Verhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen. Vorläufige Mittheil. aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Vers.-Station in Wien, von Dr. F. Soxhlet. — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Schuster, Ueber die *Gegenwart von Sauerstoff auf der Sonne.* Aus einer grösseren, später zu veröffentlichenden Untersuchung über die Spectren des Sauerstoffs theilt der Vf. vorläufig Folgendes mit. Er hatte gefunden, dass der Sauerstoff bei einer niedrigeren Temperatur, als der, bei der er sein gewöhnliches Linienspektrum zeigt, ein anderes neues giebt. Wäre nun die Temperatur der Sonne an einer Stelle zwischen der Photosphäre und der umkehrenden Schicht dieselbe, wie die, bei der das Spektrum des Sauerstoffs sich verändert, so wäre das Auftreten der hellen Linien vollständig erklärt. Das neue Spektrum (Schuster nennt es compound spectrum) ist äusserst lichtschwach und seine Messung sehr schwierig, um so mehr, als bei Erhöhung des Druckes die Linien sich stark verbreitern, und zwar so, dass der hellste Theil und noch mehr die Mitte sich gegen das Roth verschiebt. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Columne die Wellenlängen der Mitte der vier beobachteten Linien, die zweite ihre halbe Breite, die dritte die Wellenlänge der nächstgelegenen Sonnenlinie nach Angström's (A) und Schuster's (S) Messungen.

		Sonnenlinien	
Sauerstoff	Breite	A.	S.
α 6156,86	$\pm$ 0,3	6156,70	6156,69
β 5435,54	$\pm$ 0,3	5435,44	5435,56
γ 5329,41	$\pm$ 0,6	5329,3	5329,10
δ 4367,62		4367,58	

Die Uebereinstimmung zwischen den Sauerstoff- und den Sonnenlinien ist so vollkommen, dass man wohl die Existenz von Sauerstoff bei der Temperatur und dem Drucke annehmen kann, unter denen Schuster das „compound spectrum" beobachtet hat. Da ausserdem das Spektrum nur innerhalb sehr enger Grenzen derselben bestehen kann, um bei hoher Temperatur in das Linien-, bei niedriger in das continuirliche Spektrum überzugehen, so giebt es uns ein Maass für die betreffenden Verhältnisse auf der Sonne. Wenn sich diese auch noch nicht genau feststellen lassen, so ergiebt sich doch mit Sicherheit, dass wir die Linienspectra vieler Metalle deshalb nicht umgekehrt in der Sonne finden, weil die Temperatur, bei der sie auftreten, höher als die ist, bei der sich das „compound spectrum" des Sauerstoffes zeigt, und also auch höher als die der umkehrenden Sonnenschicht. Es sind also ihre Bandenspectren zu untersuchen. Dasselbe gilt vielleicht von den Gold-, Silber- und Platinspectren. Das continuirliche Spektrum an der Basis der Corona gleicht übrigens sehr dem des kälteren Sauerstoffes. (Nature 17. 148; Beibl. z. Ann. Phys. Chem. 2. 90.)

Tschirjew, Experimentelles zur Theorie der *stationären elektrischen Strömung nach zwei Dimensionen.* (Ann. Phys. Chem. (N. F.) 3. 196.)

H. Helmholtz, Ueber *galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 3. 201.)

J. Moser, *Galvanische Ströme zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Körpers* und deren Spannungsreihen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 3. 216.)

V. von Lang, *Experimente über die Reibung zwischen Wasser und Luft.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 3. 219.)

3. Anorganische Chemie.

Lecoq de Boisbaudran und E. Jungfleisch, *Extraction des Galliums.* Um die Gewinnung des Galliums mit der Zinkindustrie in Verbindung zu bringen, schlagen die Vff. folgenden Weg vor: 1. Zinkblende wird gepulvert und geröstet. 2. Das Röstproduct wird mit Schwefelsäure behandelt, um fast alles Zink zu lösen, doch muss in der Flüssigkeit noch etwas basisches Sulphat vorhanden sein, damit sich die filtrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser wieder trübe. Die Lösung wird dann weiter auf Schwefelzink verarbeitet, während der Rückstand das Gallium enthält. 3. Der Rückstand wird von Neuem in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, das darin enthaltene Eisenoxydsalz durch metallisches Zink reducirt, die Flüssigkeit filtrirt und durch kohlensaures Natron in Fractionen gefällt, welche man der spectroskopischen Beobachtung unterwirft. Die Niederschläge werden wieder mit Schwefelsäure aufgenommen, zum zweiten Male durch Zink reducirt und durch kohlens. Natron fractionirt. Bei einem in dieser Weise ausgeführten Versuche wurde das in 4300 kg Zinkblende enthaltene Gallium in etwa 100 kg feuchten Niederschlages concentrirt. Die hierzu nöthigen Arbeiten wurden in der Fabrik selbst ausgeführt. Die Weiterverarbeitung dieses Niederschlages kann im Laboratorium geschehen. 4. Um das Eisen zu entfernen, wiederholt man noch mehrmals die Reduction mit Zink und die fractionirte Fällung mit Soda. 5. Die galliumhaltigen Niederschläge werden in Schwefelsäure gelöst, bis zur Entfernung des grössten Theiles der Säure eingedampft und mit viel Wasser gekocht. Durch Filtriren scheidet man eine geringe Menge Titansäure ab. 6. Nachdem man die stark saure Flüssigkeit, welche noch hinreichend grosse Mengen Zink enthält, mit Schwefelwasserstoff gereinigt hat, setzt man essigsaures Ammoniak zu und behandelt von Neuem mit Schwefelwasserstoff. Hierbei fällt Schwefelzink nieder, welches Gallium mit niederreisst und dieses dadurch von dem Aluminium trennt. Zu der Flüssigkeit setzt man von Neuem schwefels. Zink und essigsaures Ammoniak und behandelt wiederholt mit Schwefelwasserstoff, so lange das Schwefelzink noch die Galliumlinie zeigt. 7. Das galliumhaltige Schwefelzink wird in Schwefelsäure gelöst und sorgfältig mit kohlensaurem Natron fractionirt. Mit Hülfe des Spectroskopes gelingt es leicht, auf diese Weise das Gallium von dem Zink zu trennen. 8. Nachdem man abermals mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure aufgenommen, scheidet man durch Schwefelwasserstoff noch etwas Cadmium, Blei, Indium, Zink etc. ab und erhitzt die mit viel Wasser verdünnte Flüssigkeit zum Sieden. Durch heisses Filtriren sammelt man ein voluminöses basisches Galliumsalz, welches sogleich mit heissem Wasser gewaschen wird, denn in der Kälte löst es sich in seiner Mutterlauge wieder auf. 9. Das basische Salz wird sehr leicht durch Kali gelöst, wobei Eisen, Indium etc. ungelöst zurückbleiben. Die alkalische Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff behandelt und schwach mit Schwefelsäure angesäuert giebt einen Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Schwefelindium besteht. 10. Die schwachsaure Flüssigkeit wird mit einer grossen Menge Wasser gekocht, wobei sich das Gallium als basisches Salz abscheidet. 11. Das Gallium wird nun aus seiner kalischen Lösung durch Elektrolyse isolirt. Nur unter Einhaltung gewisser Bedingungen lässt sich dies vortheilhaft ausführen. So muss z. B. die Intensität des elektrischen Stromes nach dem Zustande der Flüssigkeit geregelt werden und die Oberfläche der negativen Elektrode muss im Verhältniss zur positiven klein sein. Bei einem Versuche, durch welchen in 24 Stunden 8 g Gallium erhalten wurden, waren 40 Bunsen'sche Elemente (18cm Höhe) in 8 parallelen Reihen angeordnet; die beiden Flächen der negativen Elektrode betrugen nur 15 qcm, während die der positiven ungefähr 450 qcm Flächeninhalt hatten. Das in der Kälte abgeschiedene Metall bildet oft lange Krystallfäden, welche wie Nadeln senkrecht auf der Elektrode stehen; einige davon erreichen die Länge von 3 cm. Ueber 30° fliesst das Metall in Tropfen ab, welche sich am untersten Rande der Elektrode vereinigen. Im Ganzen wurden bei dem beschriebenen Versuche 62 g rohes Gallium erhalten. Demnach berechnet sich der Galliumgehalt der Zinkblende von Bensberg auf ungefähr $^1/_{60000}$ d. h. etwa 16 mg im Kilogramm. (C. r. 86. 475.)

L. F. Nilson, Ueber *Plato und Diplatonitrite*:

A. Verbindungen einwerthiger Metalle.

Kaliumplatonitrite: 1. wasserfr., $K_2.4NO_2.Pt$.
2. wasserhaltiges, $K_2.4NO_2.Pt + 2H_2O$.
Rubidiumplatonitrite: 1. wasserfreies $Rb_2.4NO_2.Pt$.
2. wasserhaltiges $Rb_2.4NO_2.Pt + 2H_2O$
Cäsiumplatonitrit, $Cs_2.4NO_2.Pt$
Ammoniumplatonitrit, $Am_2.4NO_2.Pt + 2H_2O$
Thalliumplatonitrit, $Tl_2.4NO_2.Pt$
Natriumplatonitrit, $Na_2.4NO_2Pt$
Lithiumplatonitrit, $Li_2.4NO_2.Pt + 3H_2O$
Silberplatonitrit, $Ag_2.4NO_2.Pt$
Silberdiplatonitrit, $Ag_2.[2NO_2.Pt]_2.O$.

B. Verbindungen zweiwerthiger Metalle.

Calciumplatonitrit, $Ca.4NO_2.Pt + 5H_2O$
Strontiumplatonitrit, $Sr.4NO_2.Pt + 3H_2O$
Bariumplatonitrit, $Ba.4NO_2.Pt + 3H_2O$
Bleiplatonitrit, $Pb.4NO_2.Pt + 3H_2O$
Magnesiumplatonitrit, $Mg.4NO_2.Pt + 5H_2O$
Manganplatonitrit, $Mn.4NO_2Pt + 8H_2O$
Kobaltplatonitrit, $Co.4NO_2.Pt + 8H_2O$
Nickelplatonitrit, $Ni.4NO_2.Pt + 8H_2O$
Ferroplatonitrit
Kupferplatonitrite: 1 basisches $3[Cu.4NO_2.Pt] + CuO + 18H_2O$
2. normales $Cu.4NO_2.Pt + 3H_2O$.
Zinkplatonitrit, $Zn.4NO_2Pt + 8H_2O$
Cadmiumplatonitrit, $Cd.4NO_2.Pt + 3H_2O$
Hydrargyriplatonitrit
Hydrargyroplatonitrit, $Hg_2.4NO_2.Pt + Hg_2O + H_2O$
Berylliumdiplatonitrit, $Be[2NO_2.Pt]_2.O + 9H_2O$

C. Verbindungen sechswerthiger Metalle.

Aluminiumplatonitrit, $Al_2.[4NO_2.Pt]_3 + 14H_2O$
Alumiumdiplatonitrit, $Al_2.(OH)_2.2[NO_2.Pt]_4.O_2 + 10H_2O$
Chromdiplatonitrit, $Cr_2.(OH)_2.[2NO_2.Pt]_4.O_2 + 24H_2O$
Ferridplatonitrit, $Fe_2.[2NO_2.Pt]_4.O_2 + 30H_2O$
Indiumdiplatonitrit, $In_2.(OH)_2.[2NO_2.Pt_4].O_2 + 10H_2O$

Yttriumplatonitrite:
1. $Y_2.[4NO_2.Pt]_3 + 9H_2O$
2. $Y_2.[4NO_2.Pt]_3 + 21H_2O$

Erbiumplatonitrite:
1. $Er_2.[4NO_2.Pt]_3 + 9H_2O$
2. $Er_2.[4NO_2.Pt]_3 + 21H_2O$
Ceroplatonitrit, $Ce_2.[4NO_2.Pt]_3 + 18H_2O$
Lanthanplatonitrit, $La_2.[4NO_2.Pt]_3 + 18H_2O$
Didymplatonitrit, $Di_2.[4NO_2.Pt]_3 + 18H_2O$

Die Platonitrosylsäure (vgl. 1877. 98) giebt mit den meisten Metallen normale Salze und mit Kupfer überdies eine basische Verbindung; von Quecksilber kennt man dagegen nur das von Lang untersuchte basische Hydrargyrosalz. Beryllium-, Ferro-, Ferri- und Indium-Platonitrite scheinen überhaupt nicht existiren zu können; Aluminium aber lieferte krystallisirtes Salz und stimmt darin mit den Gadolinit- und Ceritmetallen überein.

Die Platonitrite krystallisiren beinahe ohne Ausnahme sehr schön (ein einziges, nämlich das Chromsalz, ist nur in amorpher Gestalt erhalten), und zwar dürfte diese Salzreihe nicht leicht von einer anderen in dieser Hinsicht übertroffen werden. Die meisten lösen sich in Wasser sehr leicht und schiessen deshalb erst aus sehr concentrirter Lösung an; nur das basische Hydrargyrosalz ist unlöslich, und unter den schwer löslicheren sind die Salze der einwerthigen Metalle Kalium, Cäsium, Rubidium, Thallium und Silber zu erwähnen. Bei 100° sind die Platonitrite meistens beständig, die wasserhaltigen verlieren dabei nur Wasser, theilweise oder vollständig; Ausnahme machen jedoch die Salze von Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Erbium, welche ausser Wasser auch salpetrige Säure dabei abgeben und also vollkommen destruirt werden.

Der Grund, dass einige Metalle keine Platonitrite bilden können, liegt in der Neigung ihrer Lösungen, unter Entbindung von salpetriger Säure in beständigere Destructionsproducte überzugehen. Diese Zerlegung findet nach folgender Reactionsformel statt:

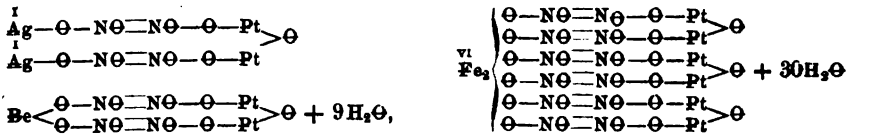
$$\left.\begin{matrix} R{-}O{-}NO{=}NO{-}O \\ R{-}O{-}NO{=}NO{-}O \end{matrix}\right\rangle Pt \Bigg| \left.\begin{matrix} R{-}O{-}NO{=}NO{-}O \\ R{-}O{-}NO{=}NO{-}O \end{matrix}\right\rangle Pt \Bigg| = \left.\begin{matrix} R{-}O{-}NO{=}NO{-}O \\ R{-}O{-}NO{=}NO{-}O \end{matrix}\right\rangle O \Bigg| 2[R.O.NO] \Bigg| N_2O_3.$$

Aus 2 Mol. des Platonitrits treten also vier Nitrosylgruppen als Nitrit und Salpetrigsäureanhydrid aus, und die Reste derselben bilden dann, durch ein Sauerstoffatom vereinigt, die Salze, welche oben unter dem Namen Diplatonitrite angeführt sind; das negative Radical derselben enthält nämlich doppelt so viel Platin als das Platotetranitrosyl, und dürfte deshalb Diplatotetranitrosyl und die Säure Diplatonitrosylsäure genannt werden können.

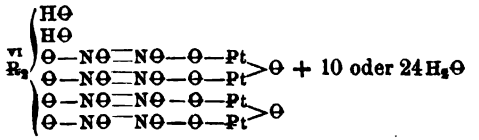
Ersetzt man den Wasserstoff dieser Säure:

$$\left.\begin{matrix} H{-}O{-}NO{=}NO{-}O{-}Pt \\ H{-}O{-}NO{=}NO{-}O{-}Pt \end{matrix}\right\rangle O$$

durch äquivalente Mengen der Metalle, so erhält man oben beschriebene normale Diplatonitrite von Silber, Beryllium und Eisen:



und basische Diplatonitrite von Aluminium, Chrom und Indium:



Ausser dem grünen Silbersalze sind alle hier genannten Diplatonitrite durch ihre lebhaft rothe Farbe ausgezeichnet. Das Silbersalz ist unlöslich, die übrigen in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösung orangegelb. An der Luft scheinen sie beständig zu sein und bei 100° verlieren sie, ohne übrigens zerlegt zu werden, nur einen Theil ihres Wassers.

Es verdient bemerkt zu werden, dass schwache Basen vorzugsweise geneigt sind, diese Destructionsproducte zu bilden. Unter den einwerthigen Metallen ist es namentlich Silber, unter den zweiwerthigen Beryllium, unter den sechswerthigen $\overset{VI}{R_2}$ Aluminium, Chrom, Eisen, Indium, welche entweder unter allen Umständen oder nur beim Verdampfen der Platonitritlösungen im Wasserbade Diplatonitrtte gebildet haben. Von denselben gaben Silber und Aluminium zugleich schön krystallisirte Platonitrite, Chrom dagegen nur ein amorphes Platonitrit; die übrigen aber scheinen Platonitrite in fester Form gar nicht bilden zu können, denn ihre Lösungen fangen bei einer gewissen Concentration an, auch bei gewöhnlicher Temperatur rothe Krystalle von Diplatonitrit unter Entbindung saurer Dämpfe abzuscheiden. Es mag noch bemerkt werden, dass mehrere Salzlösungen, besonders wenn sie über Schwefelsäure vollkommen eintrockneten, geneigt sind, roth gefärbt zu werden oder schwer lösliche rothe Verbindungen abzuscheiden. Dies ist z. B. der Fall gewesen mit Platonitriten von Ammonium, Calcium, Blei, Zink, Quecksilber, Yttrium, Erbium etc.; die Zerlegung fand aber gewöhnlich nur spurweise statt, und dadurch wurde jede Untersuchung der erhaltenen rothen Producte verhindert.

Hinsichtlich der seltenen Erdmetalle ist Folgendes zu bemerken. In den in Rede stehenden Verbindungen besteht, wie man sieht, nur eine sehr geringe Uebereinstimmung zwischen den Gadolinit-Ceritmetallen und den entschieden sechswerthigen Grundstoffen. Denn während die ersteren sämmtlich wohlcharakterisirte Platonitrite bildeten, war es nur möglich, ein einziges Salz der letzteren Gruppe, nämlich von Aluminium darzustellen, da die Platonitrite der übrigen Glieder nicht in fester Form bestehen können, sondern immer in Diplatonitrite übergehen. Die Lösung des Berylliumsalzes zeigt auch ein ähnliches Verhalten und dadurch nähert sich dieses Metall weit mehr der Aluminiumgruppe, als die übrigen seltenen Erdmetalle. Es braucht jedoch kaum darauf hingewiesen zu werden, dass die erwähnten Umstände ihre hinlängliche Erklärung in einer mehr oder weniger ausgeprägten Basicität der verschiedenen Metalloxyde finden. Uebrigens liefern die Platonitrite der seltenen Erdmetalle keine Beiträge zur Lösung der Frage über die Valenz derselben, da deren Formeln, man möge die Gadolinit- und Ceritmetalle als drei- oder vierwerthige betrachten, ganz identisch werden. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 241.)

S. M. Jörgensen, Ueber *Platinoxyduloxyd*. Dasselbe bildet sich, wenn man Natriumplatinchlorid mit der vierfachen Menge trocknen kohlensauren Natrons im Platintiegel nur so weit erhitzt, dass die Masse eben zu schmelzen anfängt. Man kocht die Schmelze mit Wasser und wäscht den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aus. Das neue Oxyd ist bei 110° getrocknet in Stücken etwas blauschwarz, als Pulver rein schwarz. Es wird von Salz-, Salpeter- oder Salpetersalzsäure nicht angegriffen, verliert beim Glühen langsam seinen Sauerstoff und wird durch Wasserstoff schon in der Kälte unter lebhafter Feuererscheinung und Bildung von Wasser reducirt. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 344.)

S. M. Jörgensen, *Verhalten des Wasserstoffplatinchlorides gegen Silbernitrat.* (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 345.)

4. Organische Chemie.

L. Prunier, Ueber die *Verbindungen des Quercits*. Salzsäure wirkt auf Quercit in dreierlei Weise: 1. verdünnte Säure löst ihn selbst bei 100° unverändert auf; 2. durch conc. Säure wird er angegriffen, indem die Elemente der Chlorwasserstoffsäure an Stelle der des Wassers treten; 3. wendet man einen grossen Ueberschuss von bei 0° gesättigter Säure an, so findet ausserdem noch eine Deshydratation statt, wodurch *Quercitan* oder vielmehr dessen Chlorwasserstoffderivate entstehen. — Erhitzt man Quercit mit der 20—25fachen Menge einer Salzsäure, welche bei etwa 10° gesättigt ist, in geschlossenen Röhren im Wasserbade, und entfernt nach 4 oder 5 Tagen die Säure durch Abdampfen im Vacuum neben Schwefelsäure oder kaustischem Kalk, so erhält man eine schöne Krystallisation von Quercit. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Aether löst sich in diesem eine kleine Menge eines körnigen krystallinischen Körpers, welcher die procentische Zusammensetzung des Monochlorwasserstoff-Quercits, $C_{12}H_{10}(HCl)O_8$, besitzt. Diese Verbindung ist in Aether und kaltem Alkohol löslich, zersetzt sich aber mit heissem Alkohol und mit Wasser; sie schmilzt bei 198—200°. In allen Fällen aber tritt sie bei der obigen Reaction nur in geringer Menge auf (etwa nur $^1/_{10}$ des Quercits). Die Mutterlauge von dieser Chlorwasserstoffverbindung enthält noch ein anderes chlorhaltiges Product. Nachdem man mit Aether erschöpft hat, erschöpft man mit Chloroform, wodurch Spuren von alkalischen und erdalkalischen Chloriden ausgezogen werden, und verdampft im Wasserbade zur Trockne, um den Aether, das Chloroform und die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Man erhält auf diese Weise eine klebrige, in der Kälte erstarrende, aber nicht krystallinische Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur farblos ist und sich beim Erwärmen bräunt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *Chlorwasserstoff-Quercitans*, $C_{12}H_8(HCl)O_6$. — Wenn man den Quercit nicht im Wasserbade, sondern bei höherer Temperatur erhitzt, so tritt eine weitergehende Substitution von Chlorwasserstoff ein. Die Röhren wurden, nachdem die Erhitzung auf 115° 5 Stdn. lang gedauert hatte, geöffnet, $^4/_5$ der überschüssigen Säure abdestillirt und der Rest mit Aether erschöpft. Letzterer zog eine schwach gefärbte Substanz aus, welche beim Abdampfen in platten Nadeln krystallisirte; Schmelzp. 155°. Die Analyse ergab die Formel des *Trichlorwasserstoff-Quercits*, $C_{12}H_6(HCl_3)O_4$. — Um zu einer gesättigten Verbindung zu gelangen, wurde einerseits das letztgenannte Product u. andererseits die Flüssigkeit, welche nach dem Erschöpfen von Aether übrig blieb, abermals mit Chlorwasserstoff behandelt. Im ersteren Falle erhielt man einen in langen, dünnen, hellgelben Nadeln krystallisirenden, bei 202° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung des *Pentachlorwasserstoff-Quercits*, $C_{12}H_5(HCl)_5$; im letzteren Falle kurze, bei 104° schmelzende Krystalle von gleicher Zusammensetzung. Die Verbindung ist also frei von Sauerstoff. Sie ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Vf. erwähnt schliesslich noch, dass die unkrystallisirbaren Flüssigkeiten, aus denen durch Aether die obigen Körper extrahirt waren, nach dem Verdampfen im Wasserbade u. mehrmaliger Wiederaufnahme mit absolutem Alkohol noch einen Körper ergaben, der in seiner Zusammensetzung mit dem oben erwähnten Monochlorwasserstoffquercitan übereinstimmte. Als dieses mit Barytwasser verseift und mit Schwefelsäure wieder zersetzt wurde, erhielt man einen neuen krystallinischen Körper, welcher etwas zerfliesslich und in Alkohol fast ganz löslich war. Die Analyse ergab die Formel des Quercitans $C_{12}H_{10}O_8$. (C. r. **86**, 338.)

C. Hell und **O. Mühlhäuser**, Ueber die *katalytische Wirkung des Schwefelkohlenstoffes auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure oder Ameisensäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 241.)

H. N. Morse und **Ira Remsen**, Ueber die *Oxydation des Aethyltoluols und ähnlicher Substitutionsproducte*. Paraäthyltoluol wurde durch Behandlung eines Gemisches von Jodäthyl und Bromtoluol mit Natrium in wasserfreiem Aether dargestellt und dieses Product dann mit Chromsäuremischung oxydirt. Die dabei entstehende Säure zeigte alle Eigenschaften, welche von früheren Beobachtern der reinen Bromparatoluylsäure zugeschrieben werden. (Ber. Chem. Ges. **11**. 224.)

H. N. Morse, Ueber eine *neue Darstellungsmethode der Acetylamidophenole*. o- und p-Nitrophenol wurden zur Darstellung der entsprechenden Amidoverbindungen mit Zinn und Eisessig behandelt (etwas mehr Eisessig als berechnet). Dabei entstand nicht, wie erwartet wurde, das essigs. Salz des Amidophenols, sondern in beiden Fällen Acetylamidophenol. (Ber. Chem. Ges. **11**. 232.)

A. W. Iles und **Ira Remsen**, Ueber die *Oxydation der Xylolsulphosäuren*. 2. Mittheil. (Forts. von 1877. 482). Die Vff. machen zuerst noch weitere Angaben über die in der a. a. O. genannten krystallinischen Sulphamide. Ferner wird angegeben, dass sie neuerlich aus dem einen Amide grössere Mengen der p-Sulphanitoluylsäure (vergl. 1877. 564) durch Oxydation mittels Chromsäuremischung dargestellt haben. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in langen seidenartigen Nadeln, schmilzt bei 267°, ist in kaltem Wasser schwer u. in kochendem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, in kaltem wie in heissem Alkohol leicht löslich, in Aether, selbst in heissem, beinahe unlöslich. Sie giebt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure

auf 220° Paratoluylsäure u. diese durch Oxydation mit Chromsäuremischung Terephtalsäure. Verschiedene Salze derselben wurden dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 11. 229.)

Ira Remsen, *Berichtigung.* Beim *Behandeln von Sulphoxybenzoësäure mit schmelzendem Kali* entsteht, wie Vf. früher (1871. 628) angegeben hat, neben Protocatechusäure noch eine andere Säure, welche damals nicht näher charakterisirt wurde. Jetzt hat **A. D. Lawrie** auf des Vfs. Veranlassung grössere Mengen Sulphobenzoësäure in der genannten Weise behandelt, um die Natur jener Säure festzustellen. Dieselbe wurde auch hier wieder beobachtet, aber nur in so kleiner Menge, dass es unmöglich war, die Untersuchung weiter zu führen. Es existiren bis jetzt keine guten Gründe, diese Säure, wie Ascher u. A. gethan haben, als eine zweite Dioxybenzoësäure in die Liste der Dioxybenzoësäuren aufzunehmen. (Ber. Chem. Ges. 11. 233.)

Jul. Hessert, Ueber das *Phtalid (Phtalaldehyd)* und das *Mekonin.* Der bisher Phtalaldehyd genannte Körper ist als ein lactidähnliches Anhydrid von der Zusammensetzung $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > O$ zu betrachten, wofür Vf. der Kürze halber die Bezeichnung Phtalid vorschlägt. Mit saurem schwefligs. Natron giebt das Phtalid nicht, wie Kolbe u. Wischin angegeben haben, eine Doppelverbindung, vielmehr bestehen die dabei beobachteten Krystalle aus unveränderter Substanz. Die Entstehung des Phtalids aus Phtalsäurechlorid u. Jodwasserstoff erklärt sich so, dass die eine COCl-Gruppe des ersteren durch letzteres sofort in die Alkoholgruppe $CH_2(OH)$ verwandelt wird, welche sich dann mit der intact gebliebenen COCl-Gruppe zu Anhydrid vereinigt:

$$C_6H_4\begin{cases} COCl \\ COCl \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} CH_2(OH) \\ COCl \end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases}>O.$$

Wird das Phtalid mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor am Rückflusskühler gekocht, so entsteht *o-Toluylsäure:*

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases}>O + H_2 = C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ COOH). \end{cases}$$

Mit Anilin setzt es sich zu *Phtalidanil* um:

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases}>O + C_6H_5(NH_2) = C_6H_2\begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases}>NC_6H_5 + H_2O.$$

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht aus dem Phtalid das *Hydrophtalid* $C_8H_8O_2$.

Mekoninsäure oder *dimethoxylirte Benzolorthoalkoholsäure.* Beckett u. Wright haben die Löslichkeit des Mekonins in Alkalien dadurch erklärt, dass dasselbe Wasser aufnimmt unter Bildung einer Alkoholsäure, welche bei der Abscheidung durch eine stärkere Säure sofort wieder unter Verlust des gebundenen Wassers in Mekonin zurückgeführt werde:

$$C_6H_2\begin{cases} CH_2(OH) \\ COOH \\ (OCH_3)_2 \end{cases} = C_6H_2\begin{cases} CH_2 \\ CO \\ (OCH_3)_2 \end{cases}>O + H_2O.$$

Da bis jetzt kein Salz dieser hypothetischen Säure, welche man Mekoninsäure nennen kann, untersucht ist, so hat Vf. durch Auflösen von Mekonin in Barytwasser, Verdampfen der Lösung u. Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure ein gummiartiges Barytsalz von der Zusammensetzung $[C_6H_2(COCH_3)_2(CH_2OH)CO_2]_2Ba$ dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 11. 237.)

E. Fischer und **O. Fischer,** Zur Kenntniss des *Rosanilins.* Die experimentellen Resultate der Vff., in Zusammenhang mit ihren früheren Untersuchungen über die Diazoverbindungen des Rosanilins, führen betreffs des Rosanilins zu folgenden Schlüssen: 1. Aus Anilin und den verschiedenen Toluidinen können nicht allein isomere, sondern auch homologe Rosaniline entstehen. Das einfachste Rosanilin hat die Formel $C_{19}H_{17}N_3$ und wird erhalten durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin u. Anilin;* der aus Orthotoluidin und Anilin entstehende Farbstoff, welcher den grössten Theil des gewöhnlichen käuflichen Fuchsins bildet, scheint im Wesentlichen das nächst höhere Homologe zu sein und die bisher angenommene, von A. W. Hofmann aufgestellte Formel $C_{20}H_{19}N_3$ zu haben. 2. Die Muttersubstanz der Rosanilingruppe ist das Triphenylmethan und die verschiedenen Leukaniline sind Triamidoderivate dieses Kohlenwasserstoffes oder seiner Homologen. Eines der letzteren ist der bei 58° schmelzende, aus käuflichem Fuchsin erhaltene Körper. Auf Grund dieser durch das Experiment hinreichend bewiesenen Thatsachen dürfte es nicht zu

---

*Ob bei dieser Reaction kleinere Mengen von homologen Rosanilinen gleichzeitig entstehen, muss dahin gestellt bleiben, da die Analyse darüber nicht entscheiden kann und der aus der Diazoverbindung erhaltene Rohkohlenwasserstoff neben Triphenylmethan noch eine geringe Quantität öliger Kohlenwasserstoffe enthielt.

gewagt erscheinen, auch für das Rosanilin selbst und seine übrigen Derivate rationelle Formeln herzuleiten. Das einfachste Leukanilin ist ein Triamidoderivat des Triphenylmethans. $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!H.\right)$ Für das entsprechende, um 2 H ärmere Rosanilin folgt hieraus nach früheren Versuchen über die Diazoverbindungen dieser Farbstoffe die Formel $C_{19}H_{11}(NH_2)_3$, wonach dasselbe als ein Abkömmling des Kohlenwasserstoffes $C_{19}H_{14}$ aufzufassen ist. Alle Thatsachen sprechen nun weiter dafür, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes ist, als der bereits von Hemilian aus Triphenylmethan erhaltene Körper, für welchen derselbe die rationelle Formel $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C$, (Diphenylphenylenmethan) aufstellt. Die Vff. halten sich deshalb schon jetzt für berechtigt, die Constitution des Pararosanilins durch das Schema $(NH_2).C_6H_3{=}C{=}(C_6H_4NH_2)_2$ zu interpretiren, werden jedoch nicht ermangeln, diese Ansicht noch weiter durch den Versuch, den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$ direct in Rosanilin überzuführen, zu prüfen. Die in dieser Formel angenommene Phenylengruppe erscheint allerdings auf den ersten Blick als gewagte Hypothese, da man eine ähnliche Atomgruppirung bei den Abkömmlingen des Benzols zur Zeit nicht kennt, dieselbe sogar vor längerer Zeit von Kekulé (Lehrb. III. 5) aus theoretischen Gründen für unmöglich erklärt worden ist. Dass dieselbe jedoch mit den allgemeinen Principien des Atomverkettungsgesetzes nicht in Widerspruch steht, liegt auf der Hand und für das Rosanilin speciell finden die Vff. nur in dieser Annahme eine ungezwungene Erklärung seiner typischen Reactionen. Hierhin sind vor Allem die Bildung und Zusammensetzung seiner Diazoverbindung, die leichte Umwandlung in Leukanilin und die Anlagerung von CNH bei der Bildung des Hydrocyanrosanilins zu rechnen.

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich auch für die Homologen des Pararosanilins. Was die Entstehung dieser Farbstoffe bei dem fabrikmässigen Verfahren betrifft, so erklärt sich dieselbe nach obiger Formel nicht minder leicht, als bei Annahme einer der früheren über die Constitution derselben geäusserten Ansichten. Aus Paratoluidin und Anilin erfolgt die Farbstoffbildung vorzüglich in der Weise, dass die CH_3-Gruppe von einem Molekül Toluidin unter dem Einflusse des Oxydationsmittels in 2 Mol. Anilin eingreift nach der Gleichung:

$$C_6H_4{\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}} + 2C_6H_5NH_2 + 3O = 3H_2O + NH_2C_6H_3{=}O{=}(C_6H_4NH_2)_2.$$

Beim Orthotoluidin dagegen scheint die Methylgruppe vorzugsweise in 1 Mol. Anilin u. 1 Mol. Toluidin einzugreifen und dadurch ein Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, zu entstehen. Das verschiedene Verhalten beider Toluidine ist vielleicht auf den Umstand zurückzuführen, dass die Methylgruppe bei der Condensation mit den beiden anderen Benzolkernen zur Amidogruppe in die Parastellung tritt. Hiernach sprechen sich die Vff. über die Consequenzen aus, welche sich aus den vorstehenden Betrachtungen für die Constitution der mit dem Rosanilin so nahe verwandten Rosolsäuren ergeben. (Ber. Chem. Ges. II. 195.)

C. R. A. Wright und **A. P. Luff**, Ueber die *Alkaloide von Aconitum ferox. Pseudaconitin*, das wirksame Alkaloid in A. ferox, unterscheidet sich von dem Aconitin aus A. Napellus dadurch, dass letzteres leicht krystallisirende Salze bildet, während die Salze des ersteren nur schwer krystallisiren. Das Aconitin giebt unter gewissen Bedingungen leicht Wasser ab und verwandelt sich in ein krystallisirtes Anhydroderivat. Beim Verseifen spaltet es sich nach der Gleichung $C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{39}NO_{11}$ in Benzoësäure und ein neues Alkaloid. Das Pseudaconitin giebt ebenfalls ein Anhydroderivat, *Apopseudaconitin*, aber beim Verseifen entsteht Dimethylprotocatechusäure und ein von dem erstgenannten ganz verschiedenes Alkaloid. Die Formel des Pseudaconitins ist $C_{34}H_{49}NO_{12}$, die des Apopseudaconitins $C_{26}H_{47}NO_{11}$. Die Darstellung des Pseudaconitins geschieht durch Extraction der Wurzeln von A. ferox mit Alkohol, welcher mit 0,05 Gewichtsprocent Schwefelsäure angesäuert ist. Das hierdurch erhaltene unreine Product wird in Aether gelöst, filtrirt, mit der Hälfte Petroleumäther geschüttelt und zum Krystallisiren gebracht; etwas harzige Substanz wird durch Waschen mit Alkohol beseitigt und das so gereinigte Alkaloid nochmals umkrystallisirt. Das Pseudaconitin ist löslicher in Alkohol und Aether als das Aconitin. Es krystallisirt in durchscheinenden Nadeln und körnigen Krystallen. Wenn die Verdampfung nicht äusserst vorsichtig und langsam geschieht, so bildet es nur einen nicht krystallisirbaren Syrup. Wenn das Pseudaconitin in verdünnter warmer Salpetersäure gelöst wird, so bildet es eine nahezu neutrale Verbindung, welche sich auf Zusatz einiger Tropfen von conc. Salpetersäure krystallinisch abscheidet. Das Sulphat, Chlorhydrat, Acetat, Oxalat etc. sind nicht krystallinisch, das Goldsalz dagegen, $C_{34}H_{49}NO_{12}.HCl.AuCl_3$, krystallisirt gut. Das Alkaloid ist in Wasser wenig löslich. Es krystallisirt mit H_2O und schmilzt bei 104—105° Aconitin dagegen krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 189°. Durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlösung in geschlossenen Röhren auf 100° spaltet

es sich wie oben erwähnt, in Dimethylprotocatechusäure und eine neue Base, welche die Vff. *Pseudaconin* nennen: $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{27}H_{41}NO_9$. Das rohe Alkaloid aus A. ferox giebt beim Verseifen etwas Benzoësäure, woraus die Vff. schliessen, dass es etwas Aconitin enthält, welches entweder in A. ferox mit dem Pseudoaconitin zusammen vorkommt oder dadurch hineingekommen ist, dass vielleicht einige Wurzeln von A. Napellus mit untermischt waren. Das Pseudaconin krystallisirt nicht. Es ist in Wasser zu einer stark alkalischen bitter schmeckenden Flüssigkeit löslich; durch verseifende Agentien zerfällt es bei 100° in Dimethylprotocatechusäure und *Apopseudaconin*, $C_{27}H_{39}NO_8$. Durch verdünnte oder concentrirte Mineralsäuren wird das Pseudaconitin ebenfalls verseift, doch weniger gut als durch Alkalien. Mit Eisessigsäure sowie mit Essigsäureanhydrid giebt es Acetylapopseudaconitin; Benzoësäure giebt Benzoylpseudaconitin. Die Vff. geben die Constitutionsformeln der hier genannten Substanzen und führen aus, dass das Pseudaconitin in naher Beziehung zu den Opiumalkaloiden Narceïn, Narcotin und Oxynarcotin steht, welche zu Derivaten der Dimethylprotocatechusäure führen. Uebrigens liefern alle natürlichen Alkaloide, welche durch Verseifung zersetzt wurden, Säuren aus der aromatischen Reihe. Aus dem rohen Aconitin wurden noch andere Basen isolirt, welche zusammen etwa $^1/_5$ des käuflichen Productes betrugen und weniger wirksam sind als das Pseudoaconitin. Die Vff. empfehlen daher für den medicinischen Gebrauch, das reine Alkaloid dadurch abzuscheiden, dass man es in das Nitrat verwandelt, welches in 10proc. Salpetersäure ganz unlöslich ist. (Chem. N. **37**. 67.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Ritthausen und **H. Settegast**, *Zusammensetzung der Pflanzeneiweisskörper*. Nachdem die Vff. die Ungenauigkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode für Eiweisskörper bestätigt gefunden haben (vgl. S. 217), folgt hier auf Grund der nach der Methode von Dumas und Cahours erhaltenen Resultate für einige der früher (1877. 567 und 586) untersuchten Substanzen eine Umrechnung der Resultate:

	Conglutin aus gelben Lupinen	Conglutin aus süssen u. bitteren Mandeln	Legumin	Maisfibrin	Haferlegumin
Kohlenstoff	50,83	50,44	51,48	54,69	51,63
Wasserstoff	6,92	6,85	7,02	7,51	7,49
Stickstoff	19,43	19,44	18,22	16,91	18,64
Schwefel	0,91	0,43	0,40	0,69	22,64
Sauerstoff	21,91	22,84	22,88	21,53	

Hieraus berechnen die Vff. folgende empirische Formeln:

Conglutin	$C_{35}H_{50}N_{10}O_{10}$	Legumin	$C_{32}H_{54}N_{10}O_{11}$
Maisfibrin	$C_{37}H_{59}N_{10}O_{11}$	Haferlegumin	$C_{33}H_{54}N_{10}O_{11}$.

(Pflüger's Arch. **16**. 299.)

G. Hüfner, Ueber die Quantität *Sauerstoff, welche* 1 g *Hämoglobin zu binden vermag*. (Ztschr. f. physiol. Chem. 1. 317. 386.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

M. Bauer, Ueber das *Krystallsystem und die Hauptbrechungscoëfficienten des Kaliglimmers*. Die Resultate dieser Untersuchung sind: 1. Der Glimmer ist nach seinem optischen Verhalten monoklin. 2. Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrie-Ebene, die Mittellinie liegt in dieser. 3. Es beträgt der Winkel: a. der scheinbaren Mittellinie mit der Spaltungsfläche 87°5′, der scheinbaren Mittellinie mit der Normale der Spaltungsfläche 2°55′, b. der wahren optischen Mittellinie mit der Spaltungsfläche 88°18′, der wahren optischen Mittellinie mit der Normale der Spaltungsfläche 1°42. Die Richtung der Neigung der Mittellinie konnte nicht bestimmt werden. 4. Es beträgt der Winkel: der scheinbaren optischen Axen 64°14′, der wahren optischen Axen 40°21′. 5. Es ist der Winkel der optischen Axen mit der Normale der Spaltungsfläche, und zwar: der scheinbaren 32°14′, der wahren 20°15′. (Berl. Monatsber. 1877. 684.)

C. Rammelsberg, Ueber den *Petalit und Pollucit von Elba*. Die Analyse des Pollucits ergab 48,15 Kieselsäure, 16,31 Thonerde, 30,00 Cäsiumoxyd, 0,47 Kali, 2,48 Natron u. 2,51 Wasser; die des Petalits 78,07 Kieselsäure, 17,35 Thonerde, 2,77 Lithion, 1,04 Natron, 0,43 Kali und 0,34 Glühverlust. Beide Mineralien gleichen sich im Aeusseren in so hohem Grade, dass zu ihrer Unterscheidung, abgesehen von ihrem chemischen Verhalten, das Volumgewicht und das optische Verhalten zu Hülfe gezogen werden müssen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 194.)

A. Cossa, Ueber den *Molybdänglanz* von Biella. (Gazz. Chim. **7**. 505; Ber. Ch. Ges. **11**. 153.

Stan. Meunier und **G. Tissandier**, Ueber *meteorstaubähnliche Körner in Gesteinen.* Die Vff. haben eine Reihe Beobachtungen gemacht, welche zeigen, dass in sedimentären Schichten früher Bildung metallische Körner vorkommen, welche dem in der Atmosphäre von Zeit zu Zeit niederfallenden Meteorstaube ganz ähnlich sind. Es existirt kein Mittel, beide zu unterscheiden, weil sie in gleicher Weise schwarz, kugelig und durch den Magnet anziehbar sind, und deshalb ist man jedenfalls berechtigt, beide als identisch zu betrachten. Gesteht man dies zu, so muss man den in jenen Gesteinen enthaltenen Körnern ebenfalls kosmischen Ursprung zuschreiben, und es wäre von hohem Interesse, wenn es gelänge festzustellen, in welcher geologischen Periode der Erdkörper zum ersten Male diese Herbeiführung von Substanzen aus dem Weltall erfahren hat. (C. r. **86**. 450.)

O. Wolfenstein, Ueber die *Estremadura-Phosphorit-Lager.* (Landwirth. Vers.-Stat. 21. 245.)

R. Fresenius, *Analyse der warmen Quelle zu Assmannshausen.* Die Quelle ist jetzt vollständig solid gefasst und gegen den Zutritt kalter Quellen geschützt. Der Geschmack des Wassers ist sehr mild und weich, schwach, etwas alkalisch, kaum bemerkbar salzig, nicht prickelnd; Geruch sehr schwach, kaum wahrnehmbar, nur entfernt an Schwefelwasserstoff erinnernd; Temperatur bei 21,2° = 31,1° C. (gemessen am 22. Sept. 1875); spec. Gew. 1,000882 bei 15°. Die Zusammensetzung ist auf 1000 Gwthle. berechnet folgende:

	Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate ber.	Die kohlens. Salze als Dicarbonate ber.
Kohlensaures Natron	0,097486	0,137921
„ Lithion	0,017460	0,027836
„ Kalk	0,122307	0,176122
„ Baryt	0,000989	0,001210
„ Strontian	0,001978	0,002568
„ Magnesia	0,040066	0,061053
„ Eisenoxydul	0,002239	0,003088
„ Manganoxydul	0,001326	0,001833
Schwefelsaures Kali	0,043068	0,043068
Chlorkalium	0,004522	0,004522
Chlornatrium	0,571764	0,571764
Bromnatrium	0,000571	0,000571
Jodnatrium	0,000004	0,000004
Phosphorsaures Natron	0,000301	0,000301
Kieselsäure	0,031539	0,031539
Kohlensäure mit den einfachen Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden	0,127780	—
Kohlensäure, völlig freie	0,185800	0,185800
Summe aller Bestandtheile	1,249200	1,249200

In unwägbarer Menge sind folgende Bestandtheile vorhanden:

Rubidion und Cäsion (an Schwefelsäure gebunden), Ammon (an Kohlensäure gebunden), Thonerdeverbindungen, Borsäure (an Natron gebunden), Salpetersäure, organische Substanzen und Stickgas. Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (31,1° C.) und Normalbarometerstand die wirklich freie Kohlensäure in 1000 ccm Wasser 104,78 ccm, die freie u. halb gebundene Kohlensäure 176,83 ccm. — Die Quelle gehört zu den mildesten alkalisch-muriatischen Quellen oder bildet vielmehr schon ein Uebergangsglied zwischen diesen und den sogen. Wildbädern. Sie ist ausgezeichnet durch ihren besonders hohen Gehalt an doppelt-kohlensaurem Lithion. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 278.)

S. M. Losanitch, Das *Meteor von Sokol-Banja in Serbien.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 96.)

7. Analytische Chemie.

H. Ritthausen und **H. Settegast**, *Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Pflanzeneiweisskörper* nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp. Da in neuerer Zeit gegen die Genauigkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung für Eiweisskörper mehrfach Bedenken erhoben worden sind, so hielt es Ritthausen für nöthig, die früher von ihm dargestellten Pflanzeneiweisskörper, von denen er noch genügende Vorräthe besass, abermals zu analysiren. Zur Ausführung dieser Arbeit hat er Settegast veranlasst. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	N — nach Dumas.		N — nach Will-Varrentrapp	Mehr nach Dumas
I Conglutin, aus				
a. gelben Lupinen	19,43 p. c.		18,40 p. c.	+0,97 p. c.
b. süssen Mandeln	19,13 „	19,44	18,37 „	+0,76 „
c. bitteren Mandeln	19,55 „		17,97 „	+1,58 „
II. Legumin aus				
a. Saubohnen	18,18 „		17,06 u. 17,29 p. c.	+1,12 u. 0,89
b. Pferdebohnen	18,16 „		17,78 p. c.	+1,38 p. c.
c. gelben Erbsen	18,31 „		16,80 „	+1,51 „
d. grünen Erbsen	18,25 „		16,87 „	+1,38 „
e. Kichererbsen	17,90 „*		16,95 u. 17,36 p. c.	+0,95 u. 0,54
III. Legumin aus Hafer	18,64 „		17,16 „	+1,48 p. c.
IV. a. Gluten-Caseïn	17,24 „		17,14 „	+0,10 „
b. Gliadin	18,28 „		18,01 „ **	+0,14 „
V. Maisfibrin (Glutenfibrin)	16,91 „		15,58 „	+1,33 „

Es haben demnach die Bestimmungen des N nach dem Volumen einen wesentlich höheren Gehalt an N ergeben

bei Conglutin	+ 0,76 bis 1,58 p. c.
bei Legumin	+ 0,95 bis 1,51 p. c.
bei Maisfibrin	+ 1,33 p. c.

während bei Gliadin und Gluten-Caseïn (Kleber-Proteïnstoffe) sehr geringe, nicht wesentliche Differenzen gefunden wurden, beide Methoden also nahezu dieselben Resultate lieferten. Dass sich bei Maisfibrin ein so erheblicher Unterschied herausstellt, dürfte seinen Grund darin haben, dass die Beschaffenheit der Substanz, ihre grosse Zähigkeit, feine Pulverung nicht zulässt und das durch Bearbeiten mit der Feile erhaltene Pulver nicht fein genug ist, um durch Verbrennung mit Natronkalk ein genaues Resultat erzielen zu können.

Aus dem Mitgetheilten geht wohl mit ausreichender Sicherheit hervor, dass die Verbrennung verschiedener Pflanzen-Proteïnkörper, insbesondere Conglutin und Legumin, mit Natronkalk unvollständig ist, dass sie ungenaue, zu niedrige Zahlen für den Gehalt an N liefert oder Schwankungen im Endresultate herbeiführt, die allein Mängeln der Methode zugeschrieben werden müssen. Ritthausen stimmt demnach jetzt Seegen und Nowack darin bei, dass nur die Dumas'sche Methode allein sichere und brauchbare Resultate giebt. (Pflüger's Archiv **16**. 293.)

H. W. Vogel, Ueber die *Nachweisung von Kohlenoxydgas.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 235.)

*Die eine von den 3 Bestimmungen hatte 18,14 p. c. N ergeben.

**Die Bestimmungen bei verschiedenen Präparaten schwankten von 17,70—18,31 p. c. N.

Das Reductions-Verhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen.

Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchs-Station in Wien

von

Dr. F. Soxhlet.

Die Bestimmung vieler Zuckerarten mittels alkalischer Kupferlösung auf maass- oder gewichtsanalytischem Wege hat seit dreissig Jahren in den verschiedenen Zweigen der angewandten Chemie eine derartig ausgedehnte Anwendung gefunden, dass man zu dem Glauben berechtigt sein könnte, es seien die jener Bestimmungsmethode zu Grunde liegenden Gesetzmässigkeiten ausserhalb allen Zweifels. Einige Zuckerbestimmungen mit Fehling'scher Lösung mit reinen Substanzen ausgeführt, führten mich jedoch zu ganz anderen, von den landläufigen so verschiedenen Ansichten über diesen Gegenstand, dass ich eine eingehende Untersuchung über denselben für angezeigt fand.

Als Unterlage für die quantitative Bestimmung von Trauben- oder Invertzucker, mittels Fehling'scher Lösung, gilt das von FEHLING (Ann. d. Chem. u. Pharm. **72.** 106) angegebene Reductionsverhältniss von 1:10, d. h. 1 Aequivalent — um die alte Ausdrucksweise beizubehalten — wasserfreier Traubenzucker (180) reducirt genau 10 Aequivalente Kupferoxyd (397,2) aus der alkalischen Lösung des weinsauren Kupfersalzes zu Kupferoxydul. Aus 100 ccm Fehling'scher Lösung (=3,4639 g Kupfervitriol) soll demgemäss alles Kupferoxyd durch 0,5 g Trauben- oder Invertzucker als Kupferoxydul abgeschieden werden, unter Beobachtung der Vorsichtsmaassregel, dass die Kupferlösung sowohl (mit 4 Vol. Wasser) als auch die Zuckerlösung ($^1/_2$—1 procentig) passend verdünnt sei. NEUBAUER (Arch. der Pharmac. [2] **71.** 278) bestätigte die Angaben FEHLING's; er fand durch 50 Titrirversuche, dass „0,05 g Traubenzucker hinreichend waren, um 10 ccm der alkalischen Kupferlösung vollständig zu zersetzen", doch sei „eine starke Verdünnung nöthig, um ein günstiges Resultat zu erhalten." Trotz der Bestätigung von Seiten NEUBAUER's ist die in Rede stehende Angabe, so alt sie auch ist und so lange sie auch geglaubt wurde, nichts destoweniger unrichtig. Folgende Versuche bieten hierfür den Nachweis.

Verwendete Zuckerpräparate: a. Traubenzucker erzeugt aus Rohrzucker nach der Methode von SCHWARZ (Polyt. J. **205.** 427), vier Mal aus Wasser umkrystallisirt, jedesmal zwischen Leinwand trocken gepresst. b. Traubenzucker erzeugt aus Stärke; ich verdanke denselben der Güte des Hrn. Prof. TOLLENS in Göttingen. Das genannte Präparat war dasselbe, mit welchem Prof. TOLLENS seine bekannten Fundamental-Untersuchungen über die Drehungsconstante des Traubenzuckers anstellte, und aus sogenanntem chem. reinen Stärkezucker von MARQUART mittels eines langwierigen Reinigungsprocesses dargestellt (siehe TOLLENS: Ber. Chem. Ges. **9.** 487 und **9.** 1531); jedenfalls das erste wirklich reine Traubenzuckerpräparat, das bisher aus Stärke gewonnen wurde; beide Präparate entwässert durch 12 stünd. Trocknen bei 50° im Vacuum, und weiteres 12 stünd. Behandeln im Kochsalzbade bei 108° C. und gleichzeitigem Vacuum; c. Rohrzucker, beste Raffinade des Handels, drei Mal aus Wasser umkrystallisirt, bei 50° im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, diente zur Bereitung der Invert-Zuckerlösungen; jedesmal wurden 9,5 g in 700 ccm heissen Wassers gelöst, mit 100 ccm sehr verdünnter Salzsäure = 0,72 g ClH versetzt, 30 Minuten im Wasserbade auf 100° C. erhalten, mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt und bei 17,8° auf 1000 ccm gebracht; d. Milchzucker aus reinstem Handelspräparate vier Mal umkrystallisirt, bei 100° getrocknet. Fehling'sche Lösung; sie kam in zwei für sich bereiteten Flüssigkeiten zur Verwendung und zwar, Kupferlösungen: a. chemisch reiner Kupfervitriol des Handels, ein Mal aus verdünnter Salpetersäure, drei Mal aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier trocken gepresst, 12 Stdn. an der Luft gelegen; 34,639 g zu je 500 ccm gelöst. 100 ccm dieser Lösung gaben mit 103 ccm 1 procent. Invertzuckerlösung gekocht, das ausgeschiedene Oxydul, auf später zu beschreibende Weise im Rose'schen Tiegel reducirt = 1,7608 Cu; Rechnung verlangt 1,7619 (Cu = 31,72). Kupferlösung b. Kupferoxydul, aus Fehling'scher Lösung abgeschieden, im Wasserstoffstrome reducirt, ergab reines Kupfer; 35,244 g wurden in einer etwas grösseren als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure unter Salpetersäurezusatz in der Wärme gelöst, mehrere Male eingedampft, gelöst, die überschüssige Schwefelsäure bis auf einen geringen Rest durch Natronlauge abgestumpft und auf 2 l gebracht; 500 ccm 8,811 g Cu (180 : 317,2 = 5 : 8,811) Seignettesalz-Natronlauge: 173 g umkrystallisirtes Seignettesalz in 400 ccm Wasser + 100 ccm Natronlauge: 400 g im Liter enthaltend. Die Seignettesalzlösung war jeden Tag frisch bereitet und geschah die Mischung der Kupferlösung mit der Seignettesalz-Natronlauge unmittelbar vor jedem Versuche, nachdem jede Lösung für sich gemessen war.

Ich habe das Reductionsvermögen der Zucker auf maassanalytischem Wege nicht

in der bisher üblichen Weise durch unterbrochenes Zufliessenlassen der Zucker- zur Kupferlösung und zeitweiliges Prüfen der Flüssigkeit auf Kupfer oder gar bis zum Verschwinden der blauen Farbe festgestellt, sondern durch eine Reihe von Einzelnversuchen in der Weise, dass ich eine immer gleiche Menge Zuckerlösung auf einmal zu einem bestimmten Volum der Kupferlösung setzte, das Filtrat auf Kupfer prüfte, wenn dies der Fall, in einem neuen Versuche weniger Kupferflüssigkeit in Anwendung brachte und in der Anstellung neuer Versuche fortfuhr, bis das Filtrat kupferfrei befunden wurde. Ich liess 50 oder 100 ccm genau 1 oder $^1/_2$ procentiger Zuckerlösung aus einer Pipette, die am Saug- und Ausflussrohre je eine Marke hatte zu genau gemessenen Mengen der vorher mit dem gleichen Volumen alkalischer Seignettesalzlösung versetzten u. zum Kochen gebrachten Kupferlösung unter Umrühren fliessen, erhielt 3 — 4 Minuten lang im Kochen und goss hierauf die Flüssigkeit auf einmal in ein grosses doppeltes Faltenfilter; einen mehr oder minder grossen Antheil des Filtrates machte ich ohne abzuwarten, bis die ganze Menge filtrirt war, essigsauer und prüfte mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Da ich die Farbenveränderung nach Blutlaugensalzzusatz in einem weiten Becherglase an wenigstens 50 ccm Filtrat beobachtete, so konnte ich 0,1 ccm meiner Kupferlösung = 0,2 ccm Fehling'scher Lösung in 400 ccm Wasser durch die rothe Färbung noch deutlich erkennen. In Folgendem lasse ich alle Versuche — es wurden deren oft 10—15 angestellt — weg, die von der Endreaction noch entfernt waren und gebe nur die entscheidenden:

Zuckerlösung ccm	Kupferlösung ccm a. aus Kupfervitriol b. aus metall. Kupf.	Entspr. ccm Fehling'scher Lösung	Fehling. Lösg. verdünnt mit Vol. Wasser	Angesäuertes Filtrat mit Blutlaugensalz	Kupfer eben ausgefällt bei ccm Fehling'scher Lösung
50=0,5 g wfr. Traubenzucker (Sx.)	50,6 a	101,2	—	stark roth	101,1
	50,5 a	101,0		kein Kupfer	
desgl.	50,6 b	101,2	—	stark roth	101,1
	50,5 b	101,0		kein Kupfer	
desgl. (Tll.)	50,5 b	101.0	—	kein Kupfer	101,2
	50,6 b	101,2		Spur Kupfer	
	50,7 b	101,4		stark roth	
desgl. (Sx.)	49,8 a	99,6	1	starke Kupferreaction	99,5
	49,7 a	99,4		keine „	
desgl.	49,1 a	98,2	2	deutliche „	98,1
	49,0 a	98,0		keine „	
desgl.	48,7 a	97,4	3	schwach roth	97,3
	48,6 a	97,2		kein Kupfer	
desgl.	48,5 a	97,0	4	schwach rosaroth	96,9
	48,4 a	96,8		keine Reaction	
desgl.	48,6 b	97,2	4	deutlich roth	97,1
	48,5 b	97,0		keine Reaction	
desgl. (Tll.)	48,6 b	97,2	4	schwach roth	97,1
	48,5 b	97,0		keine Reaction	10
100=0,5 g wfr. Traubenzucker (Sx.)	50,3 b	100,6	—	stark roth	0,5
	50,2 b	100,4		kein Kupfer	9
desgl.	48,6 b	97,2	4	deutliche Reaction	7,0
	48,5 b	97,0		zweifelhafte Spur	

Dieselben Versuche mit Invertzucker ausgeführt; ich führe hier nur die Zahlen der letzten Columne an, die dem Mittel jener Mengen Kupferlösung entsprechen, die einerseits zu gross, andererseits zu klein waren, um von 0,5 g Invertzucker eben gerade zersetzt zu werden.

50 ccm der einprocentigen Invertzuckerlösung zersetzten

101,2	ccm	Fehling'scher Lösung	unverdünnt
99,5	„	„	+ 1 Vol. Wasser
98,2	„	„	+ 2 „
97,3	„	„	+ 3 „
97,0	„	„	+ 4 „

100 ccm $^1/_2$ procentiger Invertzuckerlösung:

100,6	ccm	Fehling'scher Lösung	unverdünnt
97,1	„	„	+ 4 Vol. Wasser.

Wie mitgetheilt, war die Inversionsdauer 30 Minuten; dehnte ich die Zeit des Erhitzens mit Säure auf $1^1/_2$ Stunden aus, so wurden von 50 ccm der Invertzuckerlösung nicht 101,2, sondern nur 100,5, und bei Anwendung der doppelten Säuremenge als früher angegeben und $1^1/_2$ stünd. Erhitzen nur 100,2 ccm unverdünnter Fehling'scher Lösung zersetzt. Die 0,05 g Zucker entsprechenden ccm Fehling'scher Lösung drücken gleichzeitig das Reductions-Verhältniss in Aequivalenten aus: 1 Aeq. Trauben- oder Invertzucker reducirte

bei Anwendung	unverdünnter	Fehling'scher Lösung	10,1 Aeq. Kupferoxyd
„	4fach verd.	„	9,7 „

Fehling bestimmte auch auf gewichtsanalytischem Wege das Reductionsverhältniss, indem er das ausgeschiedene Oxydul in Oxyd überführte und wog; er erhielt „bei vielen Versuchen auf 180 Gewthle. Krümelzucker stets zwischen 375 bis 395 Gewthle. Kupferoxyd, d. i. auf 1 Aeq. $C_{12}H_{12}O_{12}$ (180) 10 Aeq. Oxyd (10 × 39,75). — Einige 80 gewichtsanalytische Bestimmungen, die ich mit bekannten Mengen von Trauben- und Invertzucker ausgeführt habe, führten mich zu der Ueberzeugung, dass es ganz in der Hand des Versuchs-Anstellers liegt, für die genannten Zuckerarten ein Reductionsverhältniss von 1:9,7 bis zu 1,11 zu finden, wenn man sich der Fehling'schen Lösung bedient, oder wenn man kupferreichere Flüssigkeiten, z. B. die Löwe'schen Glycerin-Kupfer-Natronlösungen benutzt, zu einem Reductionsverhältnisse von 1:12,5 zu gelangen; oder bei einer Zuckerbestimmung, unter der Annahme des Reductionsverhältnisses von 1:10, ein Resultat zu erhalten, das um 3 p. c. niedriger oder 11 p. c. höher als das berechnete ist, eventuell bei Benutzung kupferreicher Lösungen dasselbe um 25 p. c. übersteigt. Bei den Wägungsanalysen verfuhr ich folgendermaassen: Fehling'sche Lösung wurde verdünnt oder unverdünnt im Becherglase auf dem Sandbade, oder auch in einer tiefen Henkelschale erhitzt, 50 ccm der einprocentigen Zuckerlösung hinzugefügt, 5 Minuten lang gekocht, durch ein Doppelfilter mit Anwendung der Saugpumpe sehr rasch filtrirt, der getrocknete Niederschlag sammt Filter bis zur Veraschung des letzteren geglüht und dann mit aufgelegtem Rose'schen Deckel im kräftigen Wasserstoffstrome, zuletzt unter Anwendung des Gebläses, reducirt. Das gewogene Kupfer, nahezu 1 g betragend, war immer vollkommen und rein metallisch. Bei Anwendung concentrirter und überschüssiger Fehling'scher Lösung musste ich das Filtriren durch Papier verlassen, weil mit gleicher Kupferlösung wie die abfiltrirte Flüssigkeit behandelte Controlfilter bis zu 20 mg nicht auswaschbares Kupfer zurückhielten. Ich filtrirte später — die meisten Analysen sind so ausgeführt — unter Druck durch passende Asbestfilter: gerade Chlorcalciumröhren kleinster Sorte, deren Kugel zur Hälfte mit möglichst quer gelegten Asbestfasern beschickt war. 300 ccm Flüssigkeit konnte ich so in 3 Min. filtriren, ohne dass eine Spur durch's Filter ging. Nach dem Durchfiltriren von 300 ccm heisser concentrirter Fehling'scher Lösung nahm ein Filtrirrohr höchstens um 1 mg an Gewicht ab. Waren grosse Mengen Flüssigkeit zu filtriren, so blieb die

Hauptmenge im heissen Wasserbade, während von Zeit zu Zeit Antheile zur Filtrirung herausgenommen wurden. Der im Asbestrohre gesammelte, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag wurde sofort reducirt, indem unter das geneigt eingespannte Rohr eine Flamme — die Spitze derselben 5 cm unterhalb der Kugel — gestellt und Wasserstoff durchgeleitet wurde; die Reduction war in längstens 10 Minuten beendigt, und das nach dem Wägen herausgenommene Kupfer immer vollkommen metallisch. Die Wägung des Kupfers im metallischen Zustande ist jedenfalls die genaueste und auch am raschesten zu bewerkstelligen. Die Ueberführung in Oxyd mittels Salpetersäure ist selten ohne Verlust durchzuführen, auch wenn nichts davonspritzt, weil, wie ich durch einen besonderen Versuch gefunden habe, basisch salpetersaures Kupferoxyd bei ca. 200°C. sich sublimiren lässt.

Es lag in meinem Plane, auch kupferreichere Flüssigkeiten als die Fehling'sche Lösung auf Zucker einwirken zu lassen, und bediente ich mich aus diesem Grunde der von Löwe (Zeitschrift für anal. Chem. 10. 453) empfohlenen Glycerin-Kupfer-Natronlösungen; 15 g Kupferoxydhydrat gelöst mittels 60 g Glycerin, 80 ccm Natronlauge von 1,34—160 ccm Wasser, aufgefüllt zu 500 ccm (Glycerinmenge gegen Löwe's Vorschrift verdoppelt und nur auf 500 statt auf 1155 ccm aufgefüllt). Diese Lösung schied nach 5 Minuten langem Kochen nichts aus; je 100 ccm enthielten 1,953 g Cu, also 2,2 Mal so viel als die Fehling'sche.

Von den zahlreich ausgeführten Bestimmungen gebe ich in dieser Mittheilung nur jene, die durch die Art der Versuchs-Anstellung am geeignetsten sind, das Nichtbestehen eines constanten Reductions-Verhältnisses zu beweisen. In allen Fällen, wo nur ein geringer Ueberschuss Fehling'scher Lösung zur Anwendung kam, wurden die ersten Antheile des Filtrates auf Kupfer geprüft und stets reichlich kupferhaltig befunden. Die Versuche betreffen sowohl Traubenzucker als den in gleichem Maasse reducirenden Invertzucker. Mit beiden Zuckerarten wurden die Versuche unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt, so dass die angeführten beiden Versuchs-Reihen gleichzeitig den Werth von Controlanalysen bieten.

	0,5 g wasserfreier Traubenzucker in 50 ccm Lösung				0,5 g Invertzucker in 50 ccm Lösung		
Verwendete Menge Fehling'scher Lösung	Verdünnt mit Volum Wasser	Gewogenes Kupfer in g	100 wfreier Traubenzuckr = Kupfer	Auf 1 Aeq. Traubenzuckr (180) Aeq. Kupfer (31,72)	Gewogenes Kupfer in g	100 Invertzucker = Kupfer	Auf 1 Aeq. Invertzucker (180) Aeq. Kupfer (31,72)
97,5	4	0,8551	171,02	9,70	0,8560	171,20	9,71
195,0	4	0,9210	184,20	10,45	0,9170	183,40	10,40
100,0	1	0,8758	175,16	9,94	0,8742	174,84	9,92
200,0	1	0,9422	188,44	10,69	0,9408	188,16	10,68
102,0	unverd.	0,8912	178,24	10,11	0,8903	178,06	10,10
150,0	do.	0,9333	186,66	10,59	0,9317	186,34	10,58
200,0	do.	0,9477	189,54	10,76	0,9456	189,12	10,73
300,0	do.	0,9606	192,12	10,90	0,9643	192,86	10,95
400,0	do.	0,9692	193,44	11,00	0,9710	194,20	11,02
mit Löwe's. Glycerinkupferlösung ccm							
150	unverd.	1,0720	214,4	12,17	1,0800	216,0	12,26
200	do.	1,1075	221,5	12,57	1,1142	222,84	12,64

Vorläufig sei aus obigen Zahlen nur der eine Schluss gezogen, dass bei der Einwirkung einer Zuckerlösung auf alkalische Kupferflüssigkeit von beliebiger Concentration die ersten Antheile der Zuckerlösung, welche in die Reaction eintreten, mehr Kupferoxyd reduciren, als die nächsten und letzten; denn es reducirte eine bestimmte

Zuckermenge auf das doppelte Volum Fehling'scher Lösung als eben zersetzt werden konnte, einwirkend — ob verdünnt oder unverdünnt — um 0,65 bis 0,75 Aeq. mehr Kupferoxyd, als wenn sie mit einem Volum Kupferflüssigkeit zusammenkam, das bis auf einen geringen Rest zersetzt werden konnte.

Beim Titriren einer Zuckerlösung mit Fehling'scher Flüssigkeit werden die zuerst zufliessenden Cubikcentimeter der Zuckerlösung — ob unterbrochen oder continuirlich zufliessend — mehr Kupferoxyd reduciren als die folgenden; die letzten werden die geringste reducirende Wirkung äussern: das Reductionsverhältniss von Zucker zu Kupfer wird kein constantes, sondern ein während der ganzen Operation continuirlich fallendes sein. Dasselbe gilt auch für den Fall, wenn beide Lösungen kalt gemischt und dann erhitzt werden; auch hier findet die Reaction nicht auf einmal statt, denn man bemerkt das Auftreten von Oxydul in der immer noch blauen Flüssigkeit. Die Richtigkeit dieser Ueberlegung findet durch nachfolgenden Versuch volle Bestätigung.

Früher wurde gefunden, dass 50 ccm einer einprocentigen Trauben- oder Invertzuckerlösung 97 ccm Fehling'scher Lösung, wenn letztere mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt wird gerade eben zersetzen. Denkt man sich den Versuch, in welchem die genannte Thatsache gefunden wurde, mit der 10fachen Menge beider Lösungen ausgeführt, so müssen 485 ccm Kupfervitriol-Lösung +485 ccm. Seignettesalz-Natronlauge mit 3880 ccm Wasser verdünnt, durch 500 ccm einprocentiger Zuckerlösung reducirt werden, so dass das Filtrat gerade kupferfrei erscheint. Denkt man sich weiter, dass zu jener Menge kochender Fehling'scher Flüssigkeit anstatt 500 ccm nur 450 ccm, also nur $^9/_{10}$ der Zuckerlösung zugesetzt wurden, so müsste, wenn das erste Zehntel einfliessender Zuckerlösung genau so viel Kupferoxyd reducirt als das letzte, in der Flüssigkeit noch $^1/_{10}$ der ursprünglichen Kupfermenge vorhanden sein. Die Flüssigkeit bestände zu Ende dieses Versuches, abgesehen von den Zersetzungsproducten des Zuckers sonach aus: 48,5 ccm Kupfervitriol-Lösung +436,5 ccm Wasser, entsprechend $^9/_{10}$ ursprünglich vorhandener Kupferlösung +485 ccm alkalischer Seignettesalzlösung +3880 ccm Wasser, welches zu Anfang als solches zugesetzt wurde, +450 ccm Wasser, entsprechend der zersetzten Zuckerlösung. In einem Gemische von 48,5 ccm Kupfervitriol-Lösung +485 ccm Seignettesalz-Natronlauge +4766 ccm Wasser, sollte unter obiger Voraussetzung durch 50 ccm einprocentiger Zuckerlösung alles Kupferoxyd zu Oxydul reducirt werden. Ein solchermaassen zusammengesetztes Flüssigkeitsgemisch wurde in einem neuen emaillirten Blechtopfe rasch zum Kochen gebracht, aus der Bürette die Zuckerlösung zugesetzt, mit einem Uhrglase bedeckt, 5 Minuten im Sieden erhalten, hierauf etwa 400 ccm durch ein grosses Faltendoppelfilter abfiltrirt, das Filtrat in einem weiten Becherglase essigsauer gemacht und Blutlaugensalz zugefügt. Jeder Versuch geschah selbstverständlich mit einem neu bereiteten Flüssigkeitsgemische und derselben einprocentigen Zuckerlösung.

Versuchs-Nr.	Zugesetzte Zuckerlösung ccm	Veränderung des angesäuerten Filtrates durch Blutlaugensalzlösung
1	50,0	dunkelroth
2	51,0	do.
3	52,0	ziemlich stark roth
4	53,0	schwach roth
5	54,0	rosaroth
6	55,0	schwach aber deutl. rosaroth
7	56,0	gelblich: keine Kupferreaction
8	55,5	zweifelhafte Spur Kupfer

48,5 ccm Kupfervitriollösung = 97,0 ccm Fehling'scher Flüssigkeit erforderten zur vollständigen Zersetzung, wenn sie als letztes Zehntel in einem mit den zehnfachen Mengen angestellten Versuche vorhanden waren, nicht 50 ccm einprocentiger Zuckerlösung, sondern zwischen 55—56 ccm; demnach um 10—12 p. c. mehr, als auf ein Zehntel entfallen sollte, wenn die Zersetzung eine gleichmässige wäre. In Versuch 6 zeigte das Filtrat, mit Blutlaugensalz versetzt, ein eben noch gut erkennbares schwaches Rosa. Die gleiche Nuance in gleich dicker Flüssigkeitsschicht war zu beobachten, als 0,3 ccm Kupfer- = 0,6 ccm Fehling'sche Lösung in 1 l Wasser gebracht und die Kupferreaction angestellt wurde. Es sind in Versuch 6, demnach 3,2 ccm Fehling'sche Lösung, die genannte Kupferreaction hervorbringend, unzersetzt geblieben, also 93,8 ccm dieser Flüssigkeit durch 55,0 ccm einprocentige Zuckerlösung zersetzt worden: 0,550 g wfr. Traubenzucker reducirten 1,034 g Kupferoxyd = 1 Aeq. Traubenzucker 8,52 Aeq. Kupferoxyd. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Quebracho, ein neues Gerbmaterial. Das Holz des in Centralamerika einheimischen Quebracho-Baumes enthält ca. 18 p. c. Gerbstoff (Kastanienholz 6 p. c., Eichenwurzelholz 7 p. c., Kernholz von alten Bäumen bis 13 p. c., letzteres ist aber schwierig zu zerkleinern) bei geringem Gehalte an Farbstoff. Untersucht wurde eine Probe von einem mindestens 150 Jahre alten Baume. Das Holz ist schwer und sehr hart. Das spec. Gew. ist 1,13. Der Gerbstoff des Quebrachoholzes ist mit demjenigen der Eichenrinde, des Eichenholzes und des Kastanienholzes nicht identisch. Die wässerige Abkochung ist viel heller als die von Eichenrinde und dunkelt weniger nach als letztere. Wenn man vorsichtig verfährt, so kann man Lösungen erhalten, welche sich ebenso gut wie diejenigen aus Sumach zur Fabrication des Saffianleders eignen. Die Farbe ist allerdings eine andere; während die Farbe des Sumachs eine hellgrünliche ist, erzielt man mit dem Quebracho eine Farbe, welche etwas mehr in's Gelbliche übergeht. Dieses dürfte auch für verschiedene Zwecke des Saffianleders gleichgültig sein und zwar besonders für Felle, welche dunkle Farben erhalten sollen. Diese Eigenschaft des Quebrachoholzes und seine Billigkeit sind jedenfalls der Beachtung der Saffianlederfabrikanten werth. Der wässerige Auszug des Quebracho enthält eine eigenthümliche Gerbsäure u. nur Spuren einer adstringirenden Substanz, welche nur eine sehr schwache Analogie mit der Gallussäure besitzt. Ein röthlicher, durch energische Chemikalien sich zersetzender Farbstoff ist auch hier anwesend. Leimlösung erzeugt einen hellen fleischfarbigen Niederschlag, ebenso Brechweinsteinlösung. Der heiss bereitete und etwas concentrirte Auszug des Quebrachoholzes giebt beim Erkalten und Stehen einen rothbraunen Niederschlag. Eisenvitriol giebt einen schmutzigen, grünlichbraunen Niederschlag, welcher sich durch weiteren Zusatz von Essigsäure nicht verändert. Eisenoxydsalze erzeugen einen braunen Niederschlag, welcher durch Essigsäure dunkler wird. Ein weiterer Zusatz von Ammoniak erzeugt einen dicken, schwarz violetten Niederschlag. Uebrigens verhalten sich die Eisensalze zu dem Quebracho-Auszuge in sehr verschiedener Weise, je nach der Temperatur und dem alkalischen oder sauren Zustande der Flüssigkeit. Die Alkalien färben den Auszug dunkler braunroth und es entstehen Streifen von rother Farbe. Conc. Schwefelsäure, tropfenweise geringen Mengen des Auszuges zugesetzt, erzeugt sofort eine prachtvolle Rosafärbung; der Gerbstoff schlägt sie fleischfarbig nieder. Conc. Salzsäure schlägt den Gerbstoff nieder ohne Spuren von Rosafärbung. Conc. Salpeters. giebt einen gelbbraunen Niederschlag. Conc. Phosphors. erzeugt einen fleischfarbigen Niederschlag. Durch Kochen mit Schwefels. u. Wasser lässt sich die Quebrachogerbsäure in Gallussäure nicht umwandeln. Wahrscheinlich wird es zweckmässig sein, dieses Gerbholz im Gemisch mit anderen Gerbmaterialien anzuwenden u. das um so mehr, da das ausschliesslich mit dem Gerbholze gegerbte Leder etwas zu weich zu werden pflegt. (D. Ind.-Z. 1878. 45.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 15. **Chemisches** 10. April 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Das Reductions-Verhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen. Vorläufige Mittheil. aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Vers.-Station in Wien, von Dr. F. Soxhlet. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Hüfner, Ueber *quantitative Spectralanalyse* und ein *neues Spectrophotometer*. (J. pr. Chem. [N. F.] 16. 290.)

F. Pisani, Ueber einen *neuen Apparat zur Dichtebestimmung der Mineralien*. Derselbe besteht aus einem Glascylinder von etwa 5 ccm Inhalt und ist mit einem durchbohrten Stöpsel verschlossen. Diese enge Durchbohrung ist mit einer Marke versehen. Der Glascylinder ist mit einer Glasröhre von etwa 4 mm innerem Durchmesser und 25 cm Länge so verbunden, dass beide zusammen einen Winkel von 45° bilden. Die Röhre ist in Fünfzigstel-Cubikcentimeter getheilt und hat einen Inhalt von 3 ccm. Der Nullpunkt der Theilung liegt in der Horizontallinie, welche durch die erwähnte Marke geht, wenn man den Cylinder vertical hält. Um hiermit eine Dichtebestimmung auszuführen, wird das Mineral, nachdem es in kleine, möglichst gleichförmige Stücke zerschlagen ist, auf einer Handwaage, die noch 5 mg angiebt, gewogen. Man nimmt 2–3 g. Der Apparat wird dann mit Wasser ziemlich voll gefüllt, wobei man den Cylinder vertical hält. Hierauf setzt man den Stöpsel ein u. verschliesst die Durchbohrung desselben mit dem Finger, damit keine Flüssigkeit herausfliesst, wenn man den Apparat so dreht, dass die graduirte Röhre in eine verticale Lage kommt. Dann bewegt man den Finger vorsichtig, damit das Wasser genau bis zur Marke fliesst und notirt den Stand der Flüssigkeit in der graduirten Röhre. Durch Lüften des Stöpsels und Absaugen des herausquellenden Wassers mit Filtrirpapier kann man leicht bewirken, dass sich die Wassersäule in der Röhre genau auf den Nullpunkt der Scala einstellt; doch ist dies eigentlich nicht nöthig, wenn man nur den Stand der Flüssigkeit genau notirt. Hierauf bringt man den Apparat wieder in seine ursprüngliche Lage, entfernt den Stöpsel, ohne dass Flüssigkeit von ihm abtropft, bringt das gewogene Mineral hinein, verschliesst den Apparat unter denselben Vorsichtsmaassregeln, bringt ihn in die zweite Stellung und notirt die Vermehrung des Volums, woraus sich ohne Weiteres die Dichte berechnen lässt. (C. r. 86. 350.)

Thollon, *Neues Spectroskop mit gerader Durchsicht*. Dieses Instrument, welches in Wirklichkeit und im strengsten Sinne des Wortes eine gerade Durchsicht gestattet, unterscheidet sich von den bekannten durch die vollkommene Symmetrie seiner Form, seine relative Leichtigkeit, die bequeme Handhabung und die Genauigkeit, mit welcher sich die Prismen, welche immer für das Minimum der Ablenkung des beobachteten Strahles orientirt sind, einstellen lassen. Sein Zerstreuungsvermögen ist sehr bedeutend; nach den Rechnungen des Vfs. kommt dasselbe dem von 15—20 Prismen von 60° gleich. Ueberdies besitzt das dadurch erzeugte Spectrum einen ganz eigenthümlichen und sehr interessanten Charakter, worauf Vf. zurückkommen wird. Man denke sich ein Fernrohr und einen Collimator, beide unveränderlich aufgestellt, so dass ihre Axen genau in derselben Linie liegen. Die beiden Objective stehen 3 cm voneinander ab. In diesem Zwischenraume befinden sich zwei Prismen für totale Reflexion, welche mit ihrer Hypotenusenfläche vereinigt sind, so

dass sie einen Würfel bilden. Die brechenden Kanten der beiden Prismen sind mit dem Spalt des Collimatorrohres parallel und der Würfel ist so aufgestellt, dass sein Mittelpunkt in der Axe der Röhren liegt und dass diese Axe senkrecht auf zwei parallelen Seitenflächen des Winkels steht. Jeder Strahl, der durch die Axe des Collimators geht, trifft senkrecht auf die vorderste Würfelfläche, wird an der Hypotenusenfläche total reflectirt, tritt durch eine der Seitenflächen des Würfels aus, ohne hier, da er senkrecht auf dieselbe trifft, eine Brechung zu erleiden, bildet also mit seiner ursprünglichen Richtung einen Winkel von 90°. Sei h die Höhe des Cubus und p die Ebene der unteren Grundfläche. Auf jeder Seite des Würfels sind nun in einer gewissen Entfernung davon zwei Prismen für totale Reflexion so aufgestellt, dass ihre brechenden Kanten horizontal und ihre Hypotenusenflächen den seitlichen Würfelflächen zugekehrt u. parallel mit der ihr zugekehrten Würfelfläche stehen. Wenn die brechende Kante des rechten Winkels dieser Prismen sich in der Ebene p befindet, so ist klar, dass ein Lichtstrahl, welcher seitlich aus dem Würfel heraustritt, in dem Prisma eine zweimalige totale Reflexion erleidet, indem er bei der ersten senkrecht nach unten und bei der zweiten wieder horizontal zurückgeworfen wird, so dass er unterhalb des Würfels zu dem gegenüber liegenden zweiten seitlich aufgestellten Prisma gelangt. Er trifft dasselbe senkrecht auf dessen Hypotenusenfläche, tritt ohne Brechung ein und wird an den beiden Kathetenflächen wiederum zwei Mal total reflectirt, so dass er, nachdem er in den Würfel eingetreten ist, genau wieder auf den in der Achse gelegenen Mittelpunkt desselben trifft. Hier wird er durch die Hypotenusenfläche abermals total reflectirt und geht nun in der Richtung der Achse durch das Fernrohr. Der Strahl passirt also den Mittelpunkt des Würfels zwei Mal. Zwischen dem ersten und dem zweiten Durchgange vollendet er einen Lauf, welcher die Form eines Rechteckes hat, dessen horizontale Seiten gleich weit von der Ebene p abstehen, die eine darüber, die andere darunter. Vor und nach dieser seitlichen Ausweichung verläuft der Strahl genau in der gemeinschaftlichen Achse von Collimator und Fernrohr, so dass, wenn man durch letzteres den Spalt des Collimators beobachtet, man diesen immer an derselben Stelle erblickt, mag man den mittleren Würfel herausnehmen oder wieder einsetzen. Zwischen dem Würfel und den seitlich aufgestellten Prismen für totale Reflexion sind nun beiderseits mehrere Prismen senkrecht aufgestellt, so dass ihre brechenden Kanten parallel zum Spalte liegen. Die Höhe dieser Prismen ist gleich $2h$ und sie sind so orientirt, dass der seitwärts aus dem Cubus tretende Strahl sie alle der Reihe nach im Minimum der Ablenkung passirt. Das seitwärts aufgestellte Prisma für totale Reflexion wird nun in eine solche Stellung gebracht, dass es die aus dem letzten Zerstreuungsprisma austretenden Strahlen senkrecht auf seiner Hypotenusenfläche empfängt. Die Anordnung ist auf beiden Seiten ganz die gleiche. Wenn jetzt ein durch die Achse des Collimators eintretender Strahl seitwärts aus dem Würfel austritt, so passirt er die Zerstreuungsprismen bis zum Reflexionsprisma, tritt in dieses ungebrochen ein, wird an den Kathetenflächen zwei Mal total reflectirt, tritt unterhalb der Ebene p aus und passirt auf demselben Wege die Zerstreuungsprismen noch einmal, gelangt von dem letzten (dem Würfel am nächsten stehenden) immer unterhalb der Ebene p zu den auf der anderen Seite aufgestellten Zerstreuungsprismen, welche er bis zum Reflexionsprisma unterhalb p passirt; dann wird er durch letzteres wieder nach oben reflectirt, passirt dieselben Prismen oberhalb p noch einmal und gelangt wieder genau zum Mittelpunkte des Würfels; von hieraus endlich geht er dann, wie oben beschrieben, durch das Fernrohr. Die beiden horizontalen Seiten des oben erwähnten Rechteckes sind also zu zwei gebrochenen Linien geworden, deren einzelne Theile untereinander genau parallel sind.

Ohne in Details der Construction einzutreten erwähnt Vf. noch, dass der mittlere Theil des Spectroskopes, welcher aus dem Collimator, dem Glaswürfel und dem Fernrohr besteht, unveränderlich fest aufgestellt ist. Die Prismen aber sind symmetrisch zu einer durch den Spalt und die Achse gehenden Ebene beweglich. Jedes System besteht aus soviel Metallplatten, als Prismen da sind; diese Platten sind durch Charniere, deren Achsen gleich weit von einander abstehen und parallel mit dem Spalt sind, verbunden. Auf den Platten sind die Prismen so befestigt, dass ihre brechenden Kanten mit den Charnierachsen parallel sind. Endlich sind beide Systeme um zwei feste, ebenfalls mit dem Spalte parallele Achsen drehbar, welche gleich weit von der Symmetrieebene nach den Kanten des mittleren Würfels hin abstehen. Die Bewegungen der verschiedenen Theile desselben Systems sind durch kleine Hebel, welche Parallelogramme bilden, untereinander solidarisch gemacht. Die Bewegungen der beiden Systeme selbst sind gleichfalls solidarisch gemacht durch zwei gleich lange Arme, welche mit einem Endpunkte um zwei symmetrisch gelegene Punkte der beiden beweglichen Systeme und dem anderen Endpunkte um einen gemeinschaftlichen Drehungspunkt beweglich sind, welcher in einer Coulisse verschiebbar ist. Diese Coulisse wird durch eine Schraube so bewegt, dass sich der Drehungspunkt in ihr immer in derjenigen Ebene befindet, welche durch den Spalt und die Achse des Fernrohres geht. Richtet man das Instrument auf die Sonne, so braucht man nur die letztgenannte Schraube zu drehen, um das ganze Prisma durch das Gesichtsfeld zu führen. Notirt man die Zahl der Umdrehungen und die Bruchtheile derselben, welche nöthig sind, um irgend eine Linie des Spektrums auf

das Fadenkreuz im Ocular des Fernrohres zu bringen, so ist die Lage dieser Linie genau bestimmt. Wenn man auf den seitlichen Flächen des Würfels noch zwei halbe Prismen anbringt, so vermehrt man die Zerstreuungskraft des Instrumentes, ohne seine Construction zu compliciren; aber dann ist der erste Einfalls- und der letzte Ausfallswinkel gleich Null und das System entspricht nicht mehr dem absoluten Minimum der Ablenkung. Vf. wird zeigen, dass dann ein relatives Minimum existirt, welches das Bild des Spaltes in keiner Weise verändert; es modificirt nur in einer sehr glücklichen Weise die Verhältnisse des Spektrums, welches in diesem Falle einem Diffractionsspektrum ähnlich wird.

Vf. hat nach diesem Princip ein Instrument mit 8 Prismen construirt. Obwohl die Construction noch sehr mangelhaft ist, so hat sie doch schon Resultate ergeben, welche die Erwartungen bedeutend übertroffen haben. Lässt man Sonnenlicht durch die Spalte des Collimators gehen, so erhält man ein wahrhaft prachtvolles Spektrum, welches zwischen den Linien B und H einen Winkel von 30° einschliesst. Dies entspricht einer etwa zehnmaligen Vergrösserung und das Spektrum selbst hat eine Länge von mehr als 1 m. Zwischen den Linien D sieht man sehr rein die Nickellinie und zwei oder drei Tellurlinien; die Linie b_2 ist in drei zerlegt. Ohne das Licht auf dem Spalte zu concentriren, konnte man bis über die Linie H hinaussehen. Wurde das Instrument mit einem kleinen Fernrohr verbunden, welches das Sonnenbild auf den Spalt projicirte, so konnte man auf dem ganzen Umfange der Sonnenscheibe Wasserstofflinien erkennen, welche sich mit ausserordentlicher Helligkeit abzeichneten. (C. r. **86**. 329.)

Jablochkoff's *elektrische Lampe.* Dieselbe hat die Form einer Kerze und bedarf eines Regulators nicht. Die beiden cylindrischen Kohlenstäbe sind parallel nebeneinander aufgestellt und durch ein isolirendes Material (eine Mischung, welche den Namen Kaolin erhalten hat) von einander getrennt. Der Bogen bildet sich an den oberen Enden der beiden Stäbe. Die durch den Strom entwickelte Wärme verdampft die isolirende Mischung in dem Maasse, wie die Kohlenstäbe verbrennen und diese bleiben daher stets in derselben Entfernung von einander. Wenn ein Strom von unveränderter Richtung das Licht erzeugt, will Jablochkoff der Verbrennung einer doppelten Länge des positiven Stabes dadurch vorbeugen, dass man diesem doppelt so grossen Querschnitt giebt. Besser arbeitet aber die Lampe mit Wechselströmen, wobei beide Kohlen gleichen Querschnitt erhalten. Die Anzündung wird dadurch ermöglicht, dass man ein Kohlenstückchen zwischen die Spitzen legt; dieses wird durch den Strom glühend und verbrennt endlich, worauf der Lichtbogen erscheint. In der Originalabhandlung wird über praktische Versuche mit dieser Kerze berichtet, von denen man mehrere hintereinander in den Kreis eines Stromes einschalten kann. (Pol. J. **227**. 159.)

Berichte über vergleichende Versuche mit *magnetoelektrischen Maschinen zur Erzeugung elektrischen Lichtes.* (Pol. J. **227**. 201.)

2. Allgemeine Chemie.

H. C. Jones, Ueber eine *neue Methode zur Bestimmung des Siedepunktes.* (Chem. N. **37**. 68.)

A. Horstmann, Ueber A. Naumann's neue Methode der *Dampfdichtebestimmung* u. die *Dampfdichte der Essigsäure.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 204.)

Ira Remsen, Ein *Vorlesungsversuch.* Zum Entzünden der mit Knallgas gefüllten Seifenblasen befestigt Vf. unter der Decke des Zimmers einen grossen Glastrichter in umgekehrter Lage und bringt unter demselben eine Gasflamme an. Die unter dem Trichter gebildeten Blasen kommen dann von selbst mit der Flamme in Berührung und explodiren. (Ber. Chem. Ges. **11**. 234.)

4. Organische Chemie.

E. Demole, *Umwandlung der bromirten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in Säurebromide der Fettreihe* durch einfache Sauerstoffaddition. Dibromäthylen verwandelt sich durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Monobromacetylbromid. Tribromäthylen giebt Dibromacetylbromid. Bei diesen Reactionen findet zugleich Oxydation und Umlagerung der Wasserstoffatome statt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 315.)

O. Hartmann, Ueber *Darstellung von Propylglykol.* In Folge der negativen Resultate, welche Voelker (1876. 533) erhielt, hat Vf. auf Veranlassung Hüfner's einen ähnlichen Versuch angestellt, und zwar mit positivem Resultate. 125 g Propylenbromid (Siedep. 141°) wurden mit 877 g kohlens. Kali und 1,5 l Wasser ca. 3½ Tag lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis alles Propylenbromid bis auf einen Rückstand von etwa 4 g verschwunden war. Die vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampfte Masse wurde im Oelbade (bis 190°) und dann im Metallbade (bis 260°) erhitzt und dabei ein Destillat von etwa 22 g gewonnen, welches nach mehrmaliger Fractionirung 5 g des gewünschten Glykols ergab. Vf. zweifelt nicht daran, dass sich durch Abänderungen der Mengen der aufeinander reagirenden Sub-.

stanzen am Ende ein Verhältniss wird finden lassen, durch dessen Anwendung die Ausbeute an Glykol gesteigert werden kann. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 383.)

A. Clermont, Ueber *Trichloressigsäureanhydrid*. Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid und von Trichloracetylchlorür auf Trichloressigsäure erhält man eine farblose, schwach riechende, Wasser sehr begierig anziehende u. bei 223° siedende Flüssigkeit, welche das Anhydrid der Trichloressigsäure ist. Buckney und Thomsen (1877. 38) erhielten dasselbe durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Trichloressigsäure. Vf. bemerkt hierbei, dass diese Bildung wahrscheinlich nur das Resultat einer secundären Reaction ist, wodurch sich auch die geringe Ausbeute erklärt. Das Phosphorchlorür giebt nämlich mit Trichloressigsäure zuerst Trichloracetylchlorür, welches dann seinerseits auf überschüssige Trichloressigsäure wirkend die Bildung des Anhydrids bedingt:

$$C_4Cl_3O_2,HO + C_4Cl_3O_2Cl = 2(C_4Cl_3O_3) + HCl.$$

(C. r. **86**. 317.)

O. R. Jackson und **H. B. Hill**, Ueber die *Mucobromsäure*. Nach Schmelz u. Beilstein spaltet sich dieselbe beim Kochen mit Barythydrat in Kohlensäure, Monobromacetylen u. eine Säure, deren Barytsalz in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, *Muconsäure*, $C_4H_2O_3$. Die Vff. haben diese Reaction genauer verfolgt. Sie stellten fest, dass unter Anwendung verschiedener Mengen von Barythydrat immer zwei von einander unabhängige Zersetzungen eintreten: durch die eine wird das schwer lösliche Barytsalz, durch die andere der gebromte Kohlenwasserstoff gebildet. Letztere konnte selbst bei grossem Ueberschusse von Barythydrat nicht ganz verhindert werden. Die freie Muconsäure ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in rhombischen blätterigen Tafeln u. schmilzt bei 131,5—132°. Die Zersetzung der Mucobromsäure durch überschüssigen Baryt erfolgt also wahrscheinlich nach der Gleichung

$$C_4H_2Br_2O_3 + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2HBr.$$

Ehe sich die Vff. indess ganz bestimmt aussprechen, wollen sie zuvörderst auch noch die zweite Reaction, durch welche der gebromte Kohlenwasserstoff entsteht, weiter verfolgen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 289.)

V. Meyer und **J. Züblin**, Ueber *Nitrosoverbindungen der Fettreihe*. Nitrosoacetessigester, $CH_3—CO—CHNO—COOC_2H_5$, Nitrosomethylaceton, $CH_3—CO—C(NO)H—CH_3$, Nitrosoäthylaceton, $CH_3—CO—C(NO)H—CH_2—CH_3$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 320.)

E. Blankenhorn, *Einwirkung von Sulphocyansäure auf Alkohole*. Liebig u. Wöhler erhielten im Jahre 1830 durch Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol einen Körper, der später mit dem Namen Allophansäureäther bezeichnet wurde. Das hierbei gleichzeitig auftretende Urethan wurde von ihnen in der Mutterlauge entdeckt. Mittels Cyansäure wurden später auch die Allophansäureäther und Urethane anderer Alkohole erhalten und diese Darstellungsmethode dadurch zu einer allgemein gültigen erhoben. Hiernach lag die Möglichkeit nahe, dass durch Einwirkung von Sulphocyansäure auf Alkohole analoge geschwefelte Allophansäureäther und Urethane entstehen würden. Vf. hat eine darauf abzielende grössere Versuchsreihe ausgeführt und ist zu folgenden allgemeinen Resultaten gelangt. Wie durch Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole die Allophansäureäther entstehen, so liegt in dem Zusammentreffen von Sulphocyansäure mit Alkoholen die Bedingung zur Bildung zweifach geschwefelter Allophansäureäther und einfach geschwefelter Urethane. Bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure entstehen dagegen nur Monosulphurethane."

$$2CNSH + C_nH_{2n+1}OH = CS\begin{matrix}NH_2\\ CO\\ SC_nH_{2n+1}\end{matrix}NH$$

$$2CNSH + 2C_nH_{2n+1}OH = CS\begin{matrix}NH_2\\ OC_nH_{2n+1}\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\ SC_nH_{2n+1}\end{matrix}$$

Weniger analog gestaltet sich das Verhalten der Allophansäureäther u. Disulphoallophansäureäther bei Einwirkung anderer Körper. So bilden die Allophansäureäther mit Ammoniak Biuret u. Alkohol, während der Disulphoallophansäureäther damit Harnstoff, Sulphoharnstoff und Merkaptan liefert, also eine tiefer gehende Zersetzung erleidet.

$$CS\begin{matrix}NH_2\\ CO\\ SC_nH_{2n+1}\end{matrix}NH + 2NH_3 = CS\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + C_nH_{2n+1}SH.$$

Hiermit übereinstimmend ist das Verhalten beider gegen Anilin; denn wie durch Einwirkung von Anilin auf Allophansäureäther Diphenylbiuret und Alkohol resultirt, so entsteht durch Einwirkung desselben auf Disulphoallophansäureäther Diphenylharnstoff, Sulphoharnstoff und Merkaptan.

$$CS\begin{matrix}NH_2\\ CO\\ SC_nH_{2n+1}\end{matrix}NH + 2C_6H_5NH_2 = CS\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix} + C_nH_{2n+1}SH$$

Aehnlicher dagegen verlaufen die Zersetzungen der Urethane und geschwefelten Urethane. So liefern z. B. die schwefelfreien Urethane mit Ammoniak Harnstoff und Alkohol, während die Monosulphurethane in Berührung mit Ammoniak, je nach der Stellung des Schwefels im Molekül, in Harnstoff und Merkaptan oder Sulphocyanammonium u. Alkohol zerfallen.

$$CO\begin{matrix}NH\\ SC_nH_{2n+1}\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + C_nH_{2n+1}SH$$

$$CS\begin{matrix}NH_2\\ OC_nH_{2n+1}\end{matrix} + NH_3 = CNSNH_4 + C_nH_{2n+1}OH$$

Die Ergebnisse der obigen Versuche bestätigen die Richtigkeit der früher schon ausgesprochenen Vermuthung, dass die Cyansäure und Sulphocyansäure bei ihrer Einwirkung auf Alkohole correspondirende Producte liefern. Diese Analogie weiter zu verfolgen, muss späteren Untersuchungen überlassen bleiben. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 358.)

R. Fabinyi, Ueber *Diphenoläthan.* Zinntetrachlorid wurde in eine kalt gehaltene Mischung von geschmolzenem Phenol mit Paraldehyd tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln gebracht, das Reactionsproduct mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen, dann bis zum Schmelzen in Wasser erwärmt und durch Einleiten von überhitztem Wasserdampfe die letzten Spuren von Benzol entfernt. Das zurückbleibende Harz wurde in Aether aufgenommen, durch Chlorcalcium entwässert und der Aether abgedampft. Es blieb ein durchscheinendes, hartes, geruchloses Harz zurück, aus welchem durch sorgfältige Reinigung ein schön krystallisirter Körper von der Zusammensetzung des Diphenoläthans, $C_{14}H_{14}O_2$, gewonnen werden konnte. Die Entstehung desselben erfolgt durch Condensation von Phenol mit Aldehyd nach der Gleichung:

$$CH_3.COH + 2\,C_6H_5OH = H_2O + CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2.$$

Durch Behandlung mit Benzoylchlorid konnte ein krystallinisches Benzoylderivat, *Dibenzoyldiphenoläthan*, erhalten werden. (Ber. Chem. **11**. 283.)

C. O. Cech und **B. Dehmel,** *Umwandlung des Cyanamides in Ammelid.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 249.)

A. Steiner, Ueber *Dithymoläthan.* Dasselbe wurde durch Einwirkung einer gemischten Lösung von Thymol und Paraldehyd auf eine andere von Zinnchlorid und Chloroform erhalten. Es krystallisirt aus Benzol in kleinen weissen Nadeln, die bei 185° schmelzen, und lässt sich unzersetzt destilliren. Vf. stellte das Diacetyl-, das Dibenzoylderivat und den Diäthyldithymoläther dar, letzteren durch Lösung von Dithymoläthan in Alkohol und Erhitzen mit der theoretischen Menge Jodäthyl und Aetzkali am Rückflusskühler. (Ber. Ch. Ges. **11**. 287.)

C. Böttinger, Ueber eine *Base* $C_{19}H_{18}N_2$. Dieselbe entsteht, wenn man die ätherischen Lösungen von Benzalchlorid und Anilin mischt, einige Tage lang der gegenseitigen Einwirkung überlässt und die Lösung dann eindampft. (Ber. Chem. Ges. **11**. 276.)

L. M. Norton und **J. F. Elliott,** Ueber die *Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid.* Nach einer Beobachtung von C. Clemm entsteht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid ein rother Körper. Diesen haben die Vff. in reinem Zustande erhalten und untersucht. Die Analyse lieferte die Formel $C_6H_6N_4O_4$ oder $C_6H_3(NO_2)_3(NH_3)_3$. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in Gestalt langer, feiner, rother Nadeln, die bei 210 bis 211° schmelzen. Er hat basische Eigenschaften und giebt mit Chloracetyl ein Acetylderivat $C_6H_4(C_2H_3O)_2N_4O_4$. Die obige Formel ist die eines Dinitrophenylendiamins. Ein solches ist bereits von Biedermann u. Ledoux (1874) durch Einwirkung von Salpetersäure auf p-Diacetphenylendiamin erhalten worden. Die Vff. nennen zur Unterscheidung ihres isomeren Productes dasselbe β-*Dinitrophenylendiamin.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 327.)

J. T. Stoddard, Ueber *Anhydrobenzamidotoluylsäure* und eine *neue Ketonbase.* Aus Anhydrotoluyldiamidobenzol erhielt Hanemann durch Oxydation eine wohl charakterisirte Säure, welche er Anhydrotoluyldiamidobenzolsäure nannte. Vf. schlägt dafür den obigen Namen als zweckmässiger vor. Er beschreibt ihre Darstellung, Eigenschaften und verschiedene Salze. Beim Erhitzen ihres Silbersalzes wurde eine kleine Menge einer schön krystallisirten Substanz erhalten, welche aller Vermuthung nach eine Ketonbase ist. Verf. nennt sie *Anhydrotolylketamin*, $(C_6H_4.NH.NC.C_6H_4)_2CO$. Das salzsaure Salz und das Platindoppelchlorid wurden dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 293.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Darstellung der geschwefelten Amide.* Durch die Reaction, nach welcher das *Thioformanilid* aus Isocyanphenyl und Schwefelwasserstoff (1877. 502) entsteht: $CNC_6H_5 + H_2S = C_6H_5.CHS.HN$, lassen sich auch die übrigen substituirten Thioformamide erhalten. Bereits hat Vf. die Toluyl- und Naphtylverbindung dargestellt. Doch ist das Verfahren nicht sehr ergiebig, da man nur 10 bis 12 p. c. der theoretischen Ausbeute erhält. Bernthsen hat später gezeigt, dass man das Thioformanilid auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Methenyldiphenyldiamin darstellen kann (1877. 584), doch lässt auch diese Methode bezüglich der Ausbeute noch viel zu wünschen übrig.

Vf. fand nun, dass die fragliche Verbindung leicht entsteht, wenn man Formanilid mit Schwefelphosphor erwärmt. Die Ausbeute konnte bis 60 p. c. der theoretischen Menge gesteigert werden. Die Methode ist möglicher Weise ganz allgemein für die Ueberführung der Amide in die entsprechenden Thioverbindungen zu gebrauchen. **W. Simpson** hat auf diese Weise das *Thioacetanilid* dargestellt, welches vor Kurzem Leo durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetanilid und Behandlung des Productes mit Schwefelwasserstoff erhielt (S. 117). Vf. hat ferner gezeigt, dass sich auf diese Weise nicht nur die substituirten Amide schwefeln lassen, sondern dass auch z. B. Acetamid in Thiacetamid überzuführen ist, welches Bernthsen nach dem Verfahren von Carous (Behandlung des Nitrils mit Schwefelammonium) gewonnen hat. Endlich wurde auch durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Formamid eine ölige Substanz erhalten, welche wahrscheinlich das schon lange gesuchte *Thioformamid* ist. Hierüber stellt Vf. nähere Mittheilungen in Aussicht. (Ber. Chem. Ges. II. 338.)

C. O. Cech, Ueber die *Addition der Blausäure an Benzoylanilid*. Wenn man Benzaldehyd in alkoholischer Lösung und Anilin zu einer Lösung von Kaliumcyanid setzt, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2$, wahrscheinlich nach der Gleichung $C_7H_6O + C_6H_7N + CHN - H_2O = C_{14}H_{12}N_2$, welcher sich als das Cyanhydrat des von Laurent und Gerhardt dargestellten Benzoylanilides auffassen lässt: $C_{13}H_{11}N + CHN$. In der That konnte dieselbe Verbindung durch directe Einwirkung von gasförmiger Blausäure auf schmelzendes Benzoylanilid, sowie auch dadurch erhalten werden, dass man eine Lösung von Cyankalium mit Benzoylanilid erwärmte und durch Zusatz von Salzsäure die Blausäure frei machte. (Ber. Chem. Ges. II. 246.)

K. U. Matsmoto, Ueber *Abkömmlinge der methylirten Protocatechusäuren*: Veratrinsäure (Dimethylprotocatechusäure), $C_6H_3(^{m}_{p}OCH_3)_2COOH$, Vanillinsäure, $C_6H_3(^{m}_{p}OCH_3)OH.COOH$, Isovanillinsäure, $C_6H_3(^{m}_{p}OH)(OCH_3)COOH$, Veratrinsäuremethyläther, $C_6H_3(^{m}_{p}OCH_3)_2COOCH_3$, Veratrinsäureäthyläther, $C_6H_3(^{m}_{p}OCH_3)_2COOC_2H_5$, Vanillinsäuremethyläther, $C_6H_3(^{m}_{p}OCH_3)(OH)COOCH_3$, Vanillinsäureäthyläther, $C_6H_3(^{m}_{p}OCH_3)(OH)COOC_2H_5$, Protocatechusäuremethyläther, $C_6H_3(^{m}_{p}OH)_2COOCH_3$, Protocatechusäureäthyläther, $C_6H_3(^{m}_{p}OH)_2COOC_2H_5$, Acetovanillinsäure, $C_6H_3(^{m}_{p}OCH_3)(OC_2H_3O)COOH$, Acetisovanillinsäure, $C_6H_3[O(C_2H_3O)](^{m}_{p}OCH_3)COOH$, Nitroveratrinsäure, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2COOH$, Mononitrodimethylbrenzcatechin (Nitroveratrol), $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$, Trinitrodimethylbrenzcatechin (Trinitroveratrol), $C_6H_3(NO_2)_3(OCH_3)_2$, Nitroveratrinsäuremethyläther, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2COOCH_3$, Nitroveratrinsäureäthyläther, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2COOC_2H_5$, Nitroacetvanillinsäure, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)(OC_2H_3O)COOH$, Nitrovanillinsäure, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)(OH)COOH$, Nitroacetisovanillinsäure, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)(OC_2H_3O)COOH$, Nitroisovanillinsäure, $C_6H_2(NO_2)(OH)(OCH_3)COOH$, Isonitrodimethylprotocatechusäuremethyläther, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2COOCH_3$, Amidoveratrinsäureäthyläther, $C_6H_2(NH_2)(OCH_3)_2COOC_2H_5$, Bromveratrinsäure, $C_6H_2Br(OCH_3)_2COOH$, Dibromdimethylbrenzcatechin (Dibromveratrol), $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$, Bromacetvanillinsäure, $C_6H_2Br(OCH_3)OC_2H_3O$, Bromvanillinsäure, $C_6H_2Br(OCH_3)(OH)COOH$, Gallussäure (aus Bromveratrinsäure), $C_6H_2(OH)_3COOH$. (Ber. Chem. Ges. II. 122.)

J. Grabowski, Ueber die *Verbindungen von Naphtalin mit Chloral*. α- u. β-Dinaphtyltrichloräthan, α- und β-Dinaphtyldichloräthylen, Tetranitro-β-Dinaphtyltrichloräthan, Dinaphtylacetylen, Dinaphtylanthrylen. (Ber. Chem. Ges. II. 298.)

G. Ciamician, Ueber das *Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub*. (Ber. Chem. Ges. II. 269; C.-Bl. 1877. 584.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. W. Gunning, Ueber *sauerstoffgasfreie Medien*. Nach Pasteur giebt es bei den Mikroorganismen zwei distincte Lebensäusserungen: die *aërobie* und die *anaërobie* (1875. 188). Letztere soll dadurch charakterisirt sein, dass die Organismen in diesem Zustande ohne freien Sauerstoff leben und auch energische Functionen vollziehen können. Diese Ansicht wurde Anfangs heftig bestritten, scheint aber, besonders nachdem Brefeld seine Polemik dagegen aufgegeben hat, sich einer stets allgemeiner werdenden Aufnahme zu erfreuen. Vf. hält indess die Versuche, auf welche sich die Ansicht stützt, für nicht völlig entscheidend. Bei seinen Hauptexperimenten verliess sich Pasteur auf die üblichen Versuchsanordnungen: Auskochen, Abschluss der Luft mittels Quecksilber oder Glasbahn; nur in einzelnen Fällen machte er von dem Schützenberger'schen Verfahren, Sauerstoff in Flüssigkeiten zu bestimmen, Gebrauch. In einigen Versuchen wurde auch die Bildung von Kohlensäure oder das Auftreten von gewissen reducirenden Körpern als Beweis für die Abwesenheit des Sauerstoffes betrachtet. Auch Hüfner benutzte das Auskochen als Hülfsmittel zur Beseitigung des atmosphärischen Sauerstoffes (1876. 601). Reagentien zur Nachweisung von etwa zurückgebliebenem Sauerstoff wurden von diesen Experimentatoren nicht

gebraucht. Traube dagegen wendete eine mit Indigo versetzte Lösung von Traubenzucker in Soda an und operirte in einer Kohlensäureatmosphäre. Alles dies erkennt Vf. noch nicht für genügende Belege der Schlussfolgerungen an. Er hat zu diesem Zwecke Versuche angestellt, um das relativ empfindlichste Reagens für freien Sauerstoff ausfindig zu machen. Nachdem Gratama die zu diesem Zwecke benutzten Reagentien mit einander verglichen und zu dem Schlusse gekommen war, dass das Leuchten des Phosphors noch Sauerstoffspuren erkennen lässt, wo die übrigen Reagentien im Stiche lassen, hat Vf. den Gegenstand experimentell weiter verfolgt. Durch mehrere Versuche darüber belehrt, dass Fäulniss und Bacterienbildung noch eintreten in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphären, in welchen Phosphor nicht mehr leuchtet, wandte er sich zur Entscheidung der Frage, ob diese Atmosphären wirklich als sauerstofffrei angesehen werden dürfen. Es ergab sich, dass der Phosphor in vielen Fällen zu leuchten aufhörte, wenn die Luft noch nicht ganz sauerstofffrei war, was durch Einwirkung der Luft auf den Niederschlag, den gelbes Blutlaugensalz mit Ferrosalzen giebt, bewiesen werden konnte. Hiernach ist letzteres Reagens für freien Sauerstoff empfindlicher als Phosphor und Vf. hält letzteren für unfähig, Räumlichkeiten völlig sauerstofffrei zu machen. Ungleich besser eignen sich dazu Mischungen von Ferrosalzen mit überschüssiger Natronlauge und noch mehr wegen ihrer Homogenität eine Lösung von reducirendem Zucker in Natronlauge, besonders beim Erhitzen. Mit Hülfe des genannten Reagens will Vf. nun diejenigen Gase, Flüssigkeiten und Apparate, welche bisher auf Grund der Darstellungs- und Reinigungsweise als sauerstofffrei oder auf Grund der Anordnung als für Sauerstoff unzugänglich betrachtet wurden, untersuchen. Einige vorläufige Versuche haben gezeigt, dass Gase, wie Kohlensäure und Wasserstoff, selbst wenn sie in grossen Quantitäten dauernd entwickelt werden, nicht völlig sauerstofffrei erhalten werden können. Demnach glaubt er auch nicht zugeben zu können, dass bei dem Traube'schen Versuche die Kohlensäureatmosphäre und das über der Hefe stehende Wasser sauerstofffrei gewesen seien. In dem Versuchsrohre war sicherlich noch Sauerstoff, und nur das kann fraglich sein, ob derselbe von dem reducirten Indigo oder von den neugebildeten Hefezellen fixirt worden ist. Zur Entscheidung der Hauptfrage, ob das Leben niederer Organismen ohne freien Sauerstoff möglich ist, sind bereits viele Versuche ausgeführt, worüber nächstens berichtet werden soll. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 314.)

Ad. Mayer, Ueber die *Sauerstoffausscheidung einiger Crassulaceen*. (Landw. Vers.-St. **21**. 277.)

C. Aeby, Ueber den *chemischen Aufbau der Knochen*. (Med. C.-Bl. **16**. 177.)

F. Falk, *Experimentelles zur Frage der Canalisation mit Berieselung*. Im Hinblick namentlich auf das praktisch bedeutsame Unternehmen der Canalisation in Berlin und anderen Orts und um gewisse Bedenken gegen Rieselanlagen experimentell zu prüfen, hat Vf. Versuche über die Filtration organischer Substanzen durch den Erdboden angestellt. Er benutzte dazu Glasröhren von 60 cm Höhe und 3 cm Querdurchmesser, welche sich ganz nahe dem unteren Ende kegelförmig verjüngten, so dass die Ausflussöffnung 3 mm Durchmesser hatte, über dieser befand sich ein Asbestpfropf, auf welchen die Bodenprobe geschüttet wurde. Die Menge der aufzugiessenden Flüssigkeit wurde nach Frankland's Berechnung so gewählt, dass 2 Volumtheile Flüssigkeit auf 100 Thle. Boden kamen. Die Röhre wurde mit 300 ccm Berliner Sandbodens gefüllt und auf letzteren wurden täglich, späterhin zuweilen Tag um Tag ca. 6 ccm der Probeflüssigkeiten gegossen. Letztere bestanden, um möglichst ungünstige und daher beweiskräftigere Verhältnisse herzustellen, aus wahren Lösungen organischer Substanzen mit völliger Vermeidung suspendirter fester Partikel (welche letztere erfahrungsgemäss leichter vom Boden zurückgehalten werden). Gewöhnlich dauerte es 8 Tage, bis die erste Menge des Filtrates aus der unteren Röhrenöffnung abtropfte. — Zuerst wurden Versuche mit Fermentlösungen angestellt. Emulsinlösung hatte nach der Filtration jede Einwirkung auf Amygdalin und Salicin verloren; ebenso verlor Myrosin, nach dem Durchgange durch den Boden, seine active Spaltungsfähigkeit. Filtrirter Speichel verlor seine saccharificirende Einwirkung auf Stärke. Ein Glycerinextract tuberculöser Sputa, das, nach Senator's Angaben bereitet, bei subcutaner Anwendung exquisit pyrogen wirkte, enthielt nach der Filtration zwar das Glycerin unverändert, hatte aber die pyrogene Eigenschaft gänzlich eingebüsst. Milzbrandblut, dessen eminente Giftigkeit durch Vorversuche festgestellt wurde, verlor seinen Eiweissgehalt und seine toxische Eigenschaft vollkommen. Demnächst wurde mit fäulnissfähigen Substanzen experimentirt. Faulende Berliner Sewage, deren Injection beim Meerschweinchen eine septische Blutvergiftung zu erzeugen vermochte, hatte nach der Filtration den üblen Geruch, sowie die septische Einwirkung auf Thiere verloren u. enthielt nur noch Spuren von organischem Kohlenstoff u. Sauerstoff. — Von den Versuchen mit den verschiedensten organischen Körpern erwähnen wir u. A. noch die mit Thymol, welches erst nach einer mehr als 3monatlichen beständigen Filtration im Filtrate nachzuweisen war; mit Strychnin, welches durch den Erdboden seine chemischen und toxischen Eigenschaften einbüsste. — Um nach alledem zu entscheiden, worin die entgiftende resp. zersetzende Eigenschaft des Bodens begründet ist, wurden ähnliche Versuche mit geglühtem Boden angestellt, in dem also die organischen

Sauerstoffträger vernichtet waren. Thymol filtrirte durch diesen Boden völlig unverändert, ebenso Nicotin, Speichelferment, während andere Fermente (wie Emulsin, Senator's pyrogenes Ferment etc.) durch den geglühten Boden ganz in derselben Weise zerstört wurden, wie durch ungeglühten. Also namentlich die von Eiweiss nicht isolirten Fermente wurden durch geglühten Boden, ebenso wie durch ungeglühten, in ihrer Wirksamkeit vernichtet. Der Oxydationskraft im Boden muss man den bedeutendsten Antheil an der Reinerhaltung des Grundwassers zuschreiben; Porosität und Reichthum an organisirten Substanzen erscheinen für die desinficirende Kraft eines Bodens als wesentliche Factoren. — Vf. zieht aus seinen Versuchen den Schluss: „dass die Gefahr der Verpestung des Grundwassers und der öffentlichen Wasserläufe durch das Rieselverfahren nicht sehr imminent ist." (Med. C.-Bl. 16. 125.)

Dragendorff, Ueber einige *abyssinische Heilmittel.* 1. *Add-Add.* Diese Drogue stellt die Blätter eines zur Familie der Celastraceen gehörigen Baumes, des Celastrus obscurus, dar. Vf. hat eine vollständige Analyse davon ausgeführt. 100 Thle. der Blätter enthalten:

Feuchtigkeit	5,60 Thle.	In Wasser löslicher Schleim	8,48 Thle.
Asche	8,71	Aetherisches Oel	3,03
Sand	1,07	Fett	3,83
Albumin	0,87	Harz und Chlorophyll	2,64
Sonstige eiweissartige Substanzen	7,52	Phlobaphen	0,57
Zellstoff	16,44	Gerbsäure	11,91
Cuticularsubstanz, Vasculose, Lignin	16,34	Bitterstoffe (Celastrin etc.)	5,11
Pararabin	0,95	Weinsäure etc.	2,43
Pectinsubstanz	3,18	Oxalsäure (als Calciumoxalat)	1,32
			100,00 Thle.

Von allen Bestandtheilen können nur die Gerbsäure, das ätherische Oel und die Bitterstoffe eine medicinische Wirkung besitzen, doch scheint keiner dieser Bestandtheile im Stande zu sein, Wirkungen hervorzubringen, welche das Add-Add auch für europäische Verhältnisse empfehlenswerth erscheinen liessen. (In Abyssinien wird das Heilmittel gegen die sogen. Kollakrankheit angewendet.) — 2. *Tschuking* oder *Zerechtit.* Die vom Vf. zur Untersuchung benutzte Probe bestand fast nur aus Blüthenständen einer Compositee, welche grosse Aehnlichkeit mit unseren Flores Millefolii besitzen. Die Analyse ergab in 100 Thln.:

Feuchtigkeit	6,11 Thle.	In Wasser löslichen Schleim	1,98 Thle.
Asche	9,23	Kohlehydrat (nicht Glykose)	11,26
Sand	2,81	Aetherisches Oel	1,72
Ammoniak	0,93	Fett und wenig Chlorophyll	1,50
Albumin	0,93	Harz und Chlorophyll	2,05
Sonstige eiweissartige Substanz	11,74	Gerbsäure	2,82
Zellstoff	35,19	Weinsäure nebst wenig Oxal- und Citronensäure	3,61
Vasculose, Cuticularsubstanz etc.	2,57	Oxalsäure (an Calcium gebunden	0,96
Pararabin	2,27		100,00 Thle.
Pectinsubstanz	2,32		

Eine medicinische Wirkung kann nach diesen Resultaten nicht völlig geleugnet werden. Es dürften an derselben ausser den Kaliumsalzen wohl nur das ätherische Oel, die Gerbsäure und der spurenweise vorkommende Bitterstoff theilnehmen. (Arch. Pharm. [3] 12. 97.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Em. Bertrand, Ueber den *Leadhillit von Matlock.* Der Leadhillit wurde bis jetzt nur an wenigen Orten gefunden, nämlich bei Leadhills in Schottland, bei Mala-Calzetta in Sardinien und bei Nertschinsk in Sibirien. Vf. hat neuerdings eine Probe dieses Minerales von Matlock in Derbyshire erhalten. Dieselbe scheint nach der krystallographischen Messung identisch mit den schon bekannten Vorkommen zu sein, doch zeigt sie ein abweichendes optisches Verhalten. Der Winkel der Achsen ist für das gelbe Licht $2E = 72^0$, während für den Leadhillit von Schottland und Sardinien $2E = 21^0$ gefunden wurde. Auch beim Erwärmen verhielt sich die genannte Probe anders. Während bei dem Mineral von Schottland und Sardinien die Achsen sich beim Erwärmen nähern und bei ungefähr 150^0 zusammenfallen, wonach dann das Mineral opak wird, kann der Leadhillit von Matlock bis 225 und 250^0 erhitzt werden, ohne opak zu werden. Der Winkel ist bei 250^0 $2E = 66^0$. Der Leadhillit von Leadhills ist mitunter von einer anderen Mineralspecies, den Susannit begleitet, dessen Winkel sehr nahe denen des Leadhillits sind. Dieser Umstand und auch die Identität der chemischen Zusammensetzung haben zu der Annahme geführt, dass beide Mineralien eine einzige Species seien, welche sich nur durch das Kry-

stallsystem unterschieden, indem der Susannit rhomboëdrisch (Miller) und der Leadhillit orthorhombisch (Haidinger) oder klinorhombisch (Laspeyres) krystallisirt. Vf. fand in einer Probe von Leadhills weisse oder an einer Extremität blassgrau gefärbte Krystalle, welche zwei optische Achsen mit 21° Abweichung besassen, während das andere Ende grün war und nur eine optische Achse zeigte. Ein anderer Krystall war in der Mitte grau mit 2 optischen Achsen und bei den Extremitäten grün und dreiflächig zugespitzt mit nur einer optischen Achse. Endlich wurden dann Spaltstücke untersucht, welche eine centrale Zone mit zwei optischen Achsen u. eine Umgebung mit nur einer optischen Achse besassen. Ob diese grünen Krystalle, die man bisher als Susannit angesehen hat, Leadhillit mit einer Achsenabweichung gleich Null sind, oder ob endlich hier eine ähnliche Erscheinung vorliegt, wie sie des Cloizeaux für den Klinochlor und den Kämmererit von Texas und Pensylvanien beobachtet hat, will Vf. nicht entscheiden. (C. r. **86**. 348.)

Fr. Gröger, Ueber das *Vorkommen der Edelmetalle im westlichen Amerika.* (Oest. Ztschr. **26**. 75.)

A. M. Lévy, Ueber den Gebrauch des Polarisationsmikroskopes zur *Bestimmung der Mineralspecies* in dünnen Platten eruptiver Gesteine. (C. r. **86**. 346.)

7. Analytische Chemie.

A. Carnot, *Volumetrische Bestimmung des Kalis.* Diese Methode ist eine Abänderung derjenigen, welche Vf. neuerlich (1877. 630) empfohlen hat und welche auf einer Fällung von unterschwefligs. Wismuthkalium aus alkoholischer Lösung beruht. Keine der Basen, welche gewöhnlich das Kali begleiten, bilden Niederschläge, welche unter ähnlichen Umständen unlöslich sind, und die Trennung des Kalis gelingt daher durch eine einzige Operation. Man erhält es in Form des genannten krystallinischen Doppelsalzes, $Bi_2O_3,3KO,6S_2O_2$. Vf. hat früher gezeigt, wie man hieraus das Kali abscheiden u. als neutrales Sulphat wägen oder auch durch Bestimmung des Wismuths berechnen kann. Die neue Methode, welche Vf. vorschlägt, besteht darin, in der wässerigen Lösung desselben Salzes die Menge der unterschwefligen Säure durch eine titrirte Jodlösung zu bestimmen. Bekanntlich wandelt sich hierbei das Hyposulphit in Tetrathionat um:

$$2\,(NaO,S_2O_2) + J = NaJ + NaO,S_4O_5.$$

Wenn man allmälig eine Jodlösung zu einer neutralen Lösung von unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart von Stärke setzt, so wird letztere blau gefärbt, sobald die Umwandlung vollendet ist. Verfährt man ebenso mit einer neutralen und kalten Lösung von unterschwefligsaurem Wismuthkalium, so entsteht alsbald ein schön rother Niederschlag von Wismuthoxyjodid. Diese Zersetzung beeinträchtigt die volumetrische Bestimmung der unterschwefligen Säure in dem Salze. Man kann sie aber verhindern, wenn man die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer macht, welche das Doppelsalz nicht zersetzt, wenigstens nicht sogleich. Giesst man nun die titrirte Jodlösung zu, so wird die Flüssigkeit zuerst grünlich, dann hell goldgelb, und zuletzt genügt ein Tropfen, um die bekannte Braunfärbung dauernd hervorzubringen. Man kann aus den verbrauchten Cubikcentimetern des Reagens sogleich das Gewicht des Kalis ablesen; denn da nach obiger Formel 2 Aeq. unterschwefliger Säure einerseits 1 Aeq. Kali und andererseits 1 Aeq. Jod entsprechen, so entsprechen 127 Jod 47,11 Kali. Die titrirte Lösung wird bereitet, indem man $^1/_{10}$ Aeq. oder 12,7 g Jod in ungefähr 18 g Jodkalium löst u. mit Wasser bis zu 1 l verdünnt. Diese Lösung ist zehntelnormal und jeder Cubikcentimeter derselben entspricht 4,711 mg Kali. Will man jede Rechnung bei der Analyse ersparen, so löst man 26,96 g Jod unter Zusatz der entsprechenden Menge Jodkalium in 1 l Wasser, von welcher Lösung dann jeder Cubikcentimeter 1 cg Kali entspricht. Zum Zurücktitriren benutzt man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron ($NaO,S_2O_2 + 5HO$), welche 24,80, resp. 52,64 g Salz im Liter enthält. Das Verfahren behufs Ausführung der Analyse ist Folgendes. Man bereitet sich erstens eine Lösung von unterschwefligs. Natron, welche im Liter etwa 200 g des krystallisirten Salzes enthält; 2. eine Lösung von Wismuthoxyd, indem man ungefähr 100 g basisches Wismuthnitrat auf 1 l Wasser nimmt und eine genügende Menge Salzsäure und Alkohol hinzufügt. Von der zu untersuchenden Substanz nimmt man etwa 1 g oder wenigstens so viel, dass 70 cg Kali darin enthalten sind, und löst etwa in 10 ccm Wasser auf. Ist das Salz reich an Sulphat, so fällt man den grössten Theil der Schwefelsäure durch Chlorcalcium und wartet einige Minuten bis zur vollständigen Bildung des Niederschlages. Hierauf fügt man ohne Weiteres 10 oder 20 ccm von der Wismuthlösung hinzu, je nachdem weniger oder mehr als 30 cg Kali in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind, versetzt mit dem gleichen Volum unterschwefligsaurem Natron und zuletzt mit 100—150 ccm starkem Alkohol; man schüttelt und lässt $^1/_4$ Stunde lang stehen. Der Niederschlag des Wismuthdoppelsalzes, gemischt mit Gyps, wird dann auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gut ausgewaschen, damit keine Spur des Reagens darin enthalten bleibt. Hiernach setzt man den Trichter auf eine Kochflasche mit flachem Boden und giesst kaltes Wasser auf, worauf sich das unterschwefligsaure Wismuthkalium rasch löst. Endlich setzt man etwas Stärkelösung u. einige

Cubikcentimeter Salzsäure zu und titrirt mit Jodlösung wie oben beschrieben. (C. r. **86**. 478.)

E. Reichardt, *Untersuchung der Butter auf fremde Fette*: Vf. liess durch Issleib die Hehner'sche Methode (S. 174) prüfen. 9 verschiedene Butterproben, von denen 8 nach Bezugsquelle und Bereitung genau bekannt und als völlig rein zu bezeichnen waren, wurden geprüft; dieselben enthielten zwischen 85,70 und 87,92, die 9. 88,02 p. c. unlösliche Fettsäuren. Ferner wurden folgende Fette mit den beigesetzten Resultaten untersucht:

Rindstalg I.	= 94,07 p. c.	Mohnöl	= 95,97 p. c.	Leberthran	= 93,87 p. c.
„ II.	= 93,83	Mandelöl	= 94,02	Palmöl I.	= 86,20
Gänsefett	= 95,47	Rüböl	= 96,03	„ II.	= 86,08
Schweinefett	= 95,58	Olivenöl	= 94,03		

Die Differenzen innerhalb dieser Fettsäureprocente sind bis auf Palmöl äusserst gering; bei letzterem müssen mit frischem Materiale noch weitere Untersuchungen angestellt werden. Die Mittelzahl der anderen Proben ausser Palmöl ist 94,32, demnach etwas niedriger wie bei Hehner. Endlich wurden noch künstliche Gemische von Butter und anderen Fetten der Untersuchung unterworfen:

Reine Butter enthielt unlösliche Fettsäuren	85,73 p. c.	Mit 25 p. c. Schweinefett vermischt	88,90 p. c.
		„ 33,3 „ „	89,21
Mit 10 p. c. Schweinefett vermischt	87,36	„ 50,0 „ „	90,65
„ 20 „ „	89,05		

Nimmt man die von Hehner angegebene Mittelzahl von 87,5 p. c. für reine Butter an u. 88 p. c. noch nicht als verfälscht, so sind demnach 10 p. c Schweinefett nicht zu entdecken, bei 20 p. c. Zusatz ergiebt sich folgendes Verhältniss: 89,05—87,5 = 1,55. 8 : 100 = 1,55 = 19,4 p. c. fremdes Fett, demnach gut stimmend. Bei 25,0 p. c. Zusatz berechnen sich natürlich etwas weniger, da eben weniger oder fast ebenso viel Fettsäuren gefunden wurden. Bei 33,3 p. c. Fettzusatz berechnen sich jedoch nur 22,6 p. c. und bei 50 p. c. nur 40. Stellt man die hier gleichzeitig möglich gewesene reine Butter als Norm, so treten schon 10 p. c. Fettzusatz deutlich als Steigerung der unlöslichen Fettsäuren hervor und die niedrige, von Hehner oft beobachtete Zahl von 85,73 p. c. kommt bei den Gemengen nicht wieder vor. Nimmt man nun diese Zahl 87,73 p. c. als Normalzahl, die Mittelzahl für fremde Fette, 95,5, müsste bleiben, da reines Schweinefett 95,58 p. c. ergab, so beträgt der Unterschied 9,77, und hiernach berechnen sich folgende Zahlen:

Genommen	Nach den Fettsäuren ber.
10 p. c. Schweinefett	17,0 p. c.
20 „	33,9
25 „	32,4
33,3 „	35,6
50,0 „	50,3

Die Vermischung mit wenig Fett ergiebt hier also etwas zu hohe Zahlen, die beiden letzten Resultate stimmen jedoch recht gut zu der Wirklichkeit der Verfälschung. Reine Butter mit 86,80 p. c. unlöslichen Fettsäuren wurde mit 10, resp. 25 und 33,3 p. c. Talg vermischt und ergab 87,88, resp. 88,44 und 89,92 p. c. Fettsäuren. Bei der angenommenen höchsten Zahl von 88,0 p. c. für reine Butter treten demnach 10 p. c. Talg auch nicht hervor, bei 25 p. c. berechnen sich (88,44—87,50 = 0,94) nur 1,4 p. c. und bei 33,4 p. c. sehr annähernd 30,25 p. c. Legt man die für reine Butter gefundene Zahl 86,80 zu Grunde, so beträgt die Differenz von 95,5 = 8,7. Berechnet man den Talgzusatz nach den Fettsäuren, so erhält man 12,4, resp. 18,4 und 35,8 p. c. (für 10, resp. 20 u. 33,3 p. c.) Talg. Diese Zahlen nähern sich der Wirklichkeit mehr, als es bei den angenommenen Normalzahlen der Fall ist. Immerhin bestätigen diese Versuche die Angabe Hehner's sehr gut und zeigen noch weiter die bei wirklichen künstlich dargestellten Gemischen beobachteten Schwankungen. (Arch. Pharm. [3] **12**. 128.)

Rich. Wagner, Versuche zur *directen Bestimmung der Proteïnstoffe in Futtermitteln*. Die Versuche des Vf's. gingen dahin, die Proteïnstoffe durch Extrahiren der Futtermittel mit verdünnter Kalilösung und verdünnter Salzsäure und Fällung durch Neutralisation und Zusatz von essigsaurer Tannin-, resp. Kochsalzlösung direct darzustellen. Die Resultate zeigten aber keine genügende Uebereinstimmung. Die Einwirkung der Kalilösung auf die Lösung der Proteïnstoffe war eine bedeutend vollständigere als die der verdünnten Säure. In allen Fällen enthält der Extractionsrückstand nach Behandlung mit ersterem Reagens weniger stickstoffhaltige Bestandtheile (die wohl nur als Proteïn aufzufassen sind), als nach Digeriren mit dem letzteren, und dem entsprechend sind bei Behandlung mit Alkali mehr Proteïnstoffe gelöst und aus der Lösung wieder gefällt. Das Verhältniss des Stickstoffgehaltes der gefällten Eiweisskörper u. der in Lösung gebliebenen Verbindungen ist ebenfalls

für die Digestion mit Kali ein günstigeres als für die mit Säure. Dasselbe ist jedoch variirend und beweist, dass durch die Behandlung mit den verdünnten Reagentien in der Kälte stets tiefere Zersetzungen der Eiweisskörper eingetreten sind (die als Differenz gegen die directe Stickstoffbestimmung erhaltene Stickstoffmenge kann man nicht allein den Nichteiweissverbindungen in dem behandelten Materiale zuschreiben). Ein Aufweichen der Substanz mit Wasser begünstigt die Wirkung der später zugesetzten Reagentien; auffallend befördert wurde dadurch die Einwirkung der Säure. Die Dauer der jedesmaligen Extraction scheint innerhalb der für die Versuche gewählten Grenzen ohne Einfluss zu sein. — Vf. wird die Untersuchungen fortsetzen, zunächst um nachzuweisen, in welcher Form die nicht fällbaren Stickstoffverbindungen in der Lösung vorhanden sind. Ferner sollen die bisherigen Versuche ergänzt und vergleichsweise Versuche mit anderen Materialien in analoger Weise angestellt werden unter Beobachtung der Temperatur, bei der die Digestion der Substanz mit den Reagentien stattfindet. (Landw. Vers.-St. **21**. 259.)

V. Griessmayer, *Bestimmung des Glycerins und Hopfenharzes im Biere.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 292.)

8. Technische Chemie.

C. Krauch, Ueber den *Nachweis einiger hauptsächlichen Surrogate im gemahlenen Kaffee.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 277.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Untersuchung der Rauchgase.* (Pol. J. **227**. 171. 250.)

C. Vincent und **Delachanal**, Untersuchung über die *Natur der leicht flüchtigen Producte in den rohen Benzinen.* Wenn man die rohen Benzine rectificirt, so erhält man eine Fraction, die unterhalb 80° siedet. Diese ist der Gegenstand der folgenden Untersuchung. Ueberlässt man das Destillat der Ruhe, so theilt es sich in zwei Schichten: eine untere, bedeutend schwerere als Wasser, der Hauptsache nach aus Schwefelkohlenstoff bestehend, und eine obere, leichter als Wasser. Die obere Schicht, für sich destillirt, giebt unterhalb 75° zuerst hauptsächlich nur Schwefelkohlenstoff. Der zwischen 75 und 83° siedende Antheil entwickelt, wenn er mit Kali, Natron oder Kalk am Rückflusskühler erhitzt wird, reichliche Mengen von Ammoniak, während in der Lösung ein Acetat entsteht. Nach Beendigung der Ammoniakentwickelung findet man im Rückstande ausser dem alkalischen Acetate u. dem überschüssigen Alkali noch ein flüssiges Product, welches nach genügender Reinigung alle Eigenschaften des Aethylalkoholes besitzt. Die Natur desselben wurde festgestellt durch den Siedepunkt, durch die Bildung des Jodürs (welches seinerseits durch den Siedepunkt, sowie durch seine hauptsächlichsten Eigenschaften identificirt wurde), durch die Bildung von Aethylen und Aethylenbromid, $C_4H_4Br_2$ (Siedep. 132°), und durch die Bildung von schwefelweinsaurem Barium. Die Entwickelung von Ammoniak beim Kochen der leichteren Flüssigkeitsschicht mit Alkalien ist die Folge der Zersetzung beträchtlicher Mengen von Cyanmethyl oder Acetonitril (etwa 50—70 p. c. von der Gesammtmenge des leichteren Productes), welches die Elemente des Wassers fixirt und Ammoniak und Essigsäure liefert; letztere verbindet sich mit dem Alkali. Der Rückstand von dieser Operation giebt mit Schwefelsäure destillirt freie Essigsäure. Um das Cyanmethyl zu isoliren, wurde die leichtere Flüssigkeit, nachdem sie von der schwereren sorgfältig getrennt war, mit geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, um den Alkohol zurückzuhalten. Hierauf destillirte man das Gemenge auf dem Wasserbade. Durch öftere Wiederholung dieser Operation erhielt man ein cyanmethylreiches Product, ohne jedoch den Alkohol vollständig beseitigen zu können. — Die untere Schicht bestand hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff, welchen man rein erhielt, indem man die Flüssigkeit wiederholt mit conc. Schwefelsäure schüttelte und zuletzt aus dem Wasserbade rectificirte. Ausser dem Schwefelkohlenstoffe enthielt die Schicht noch geringe Mengen sehr flüchtiger Kohlenwasserstoffe, deren Trennung indess Schwierigkeiten bot, weil der Siedepunkt dem des Schwefelkohlenstoffes sehr nahe liegt. Trotzdem konnte eine geringe Menge davon in folgender Weise isolirt werden. Man fing zunächst die unter 40° siedende Fraction getrennt auf, setzte Alkohol und Ammoniak zu und erhitzte das Gemenge in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade. Auf diese Weise wurde der Schwefelkohlenstoff in Rhodanammonium verwandelt, welches in Wasser löslich ist. Nach der Abkühlung schüttelte man mit Wasser, um das Salz, sowie den überschüssigen Alkohol und das Ammoniak zu beseitigen, trocknete die leichtere Schicht und rectificirte. Das Destillat erwies sich als ein amylenreiches Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche durch Brom absorbirbar waren. — Das Hauptergebniss dieser Untersuchung ist also der Nachweis, dass in den leichteren Oelen des Steinkohlentheeres, welche vor dem Benzin destilliren, gewöhnlicher Alkohol, Cyanmethyl und Schwefelkohlenstoff sind. Die letzteren beiden kommen in solchen Mengen vor, dass es vortheilhaft sein würde, die Oele auf essigsaures Natron, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff zu verarbeiten. (C. r. **86**. 340.)

F. Hess, Ueber den *Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit.* Vf. theilt unter

Bezugnahme auf die Notiz von Sauer und Ador (S. 73) mit, dass auf Grund von Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas nicht alle Sprengöle reines Trinitrin sind. (Ber. Chem. Ges. 11. 192.)

Das Reductions-Verhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen.

Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchs-Station in Wien

von

Dr. F. Soxhlet.

(Schluss.)

Aus dem in voriger Nr. Mitgetheilten ergiebt sich nun Folgendes:

1. Die Annahme, 1 Aeq. Trauben- oder Invertzucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd ist unrichtig. 2. Das Reductionsvermögen der Zuckerarten gegenüber alkalischen Kupferlösungen kann überhaupt nicht durch ein bestimmtes Aequivalent-Verhältniss ausgedrückt werden, da ein Gewichtstheil Zucker ganz verschiedene Mengen Kupferoxyd reducirt, je nachdem derselbe auf eine mehr oder minder kupferreiche Flüssigkeit einwirkt. So weit meine Beobachtungen reichen, schwankt das Reductionsverhältniss in Aequivalenten und runden Zahlen ausgedrückt zwischen 1:8,5 u. 1:12,5. 3. Die durch Titriren einer alkalischen Kupferlösung (Fehling'scher Lösung) mit Zucker gefundenen Reductionswerthe sind rein empirische, die mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse durchaus nichts zu thun haben. Sie gelten immer nur für eine ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung. Das Titriren mit Fehling'scher Lösung giebt sehr genaue Resultate, wenn man die bei der Titerstellung angewendete Concentration auch bei der Untersuchung einhält; unter dieser Bedingung findet man die angewandte Substanz bis auf $\pm$ 0,2 p. c. durch die Analyse wieder. Bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung geben $^1/_2$ procentige Zuckerlösungen gegenüber 1 procent. 0,5 p. c. weniger; bei vierfach verdünnter gleiche Resultate. Der Titer der Fehling'schen Lösung, in der von Fehling vorgeschriebenen Weise mit 4 Vol. Wasser verdünnt, ist in Wirklichkeit um 3 p. c. verschieden von dem, welchen Fehling angab, und Neubauer als richtig bestätigte; der Wirkungswerth unverdünnter Lösung weicht von dem der vierfach verdünnten um 4 p. c. ab.

Ebenso sonderbar als die Thatsache, dass der von Fehling um 3 p. c. unrichtig angegebene Wirkungswerth 30 Jahre lang keine Correctur erfahren, ja von zahlreichen Seiten als richtig bestätigt wurde, ebenso merkwürdig ist es, dass Manche, von der ausdrücklich gegebenen Vorschrift Fehling's abweichend, dessen Kupferlösung unverdünnt anwandten und bei dieser nicht den thatsächlich um 4 p. c. verschiedenen Wirkungswerth, sondern den gleichen wie Fehling fanden. So Mohr (Lehrb. der Titrirmethode 1874. 484), der „die Methode genau studirt hat" u. vorschreibt, 100 ccm Fehling'scher Lösung mit 2 p. c. Zuckerlösung zu titriren. 4. Die gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Reductionsvermögens giebt unter allen Umständen höhere Zahlen als durch Titrirung gefunden wurden, wenn man nicht, wie ich es in einigen Fällen gethan, absichtlich und bewusster Weise auf die Zuckerlösungen ein Volum der Kupferflüssigkeit einwirken lässt, das nur um 0,5 bis 1 p. c. grösser ist als jenes, das durch die angewandte Zuckermenge gerade eben zersetzt werden kann. Bei Anwendung einer doppelt so grossen Menge Fehling'scher Lösung, als eben ausreichend, findet man die von 1 Aeq. Zucker reducirte Menge

Kupferoxyd um 0,65 bis 0,75 Aeq. höher als durch Titriren. Führt man zwei Zuckerbestimmungen mit gleichen Mengen Zucker auf gewichtsanalytischem Wege aus, und wendet man bei der einen eine eben ausreichende Menge Fehling'scher Lösung an, so dass noch ein kleiner unzersetzter Kupferrest vorhanden bleibt, bei der anderen die doppelte Menge dieser, so differiren, wenn man der Rechnung das Reductionsverhältniss von 1:10 zu Grunde legt, beide Bestimmungen um 6,5—7,5 p. c. Man findet bei Anwendung vorgeschriebener vierfach verdünnter Lösung statt 100 im ersten Falle 97, im zweiten Falle 104,5; bei Anwendung halb verdünnter Lösung 99,4 und 106,9; bei unverdünnt benutzter Kupferflüssigkeit 101 und 107,5. Da man nun bei Bestimmungen unbekannter Zuckermengen die Grösse des nothwendiger Weise zuzusetzenden Ueberschusses nicht reguliren kann, so leuchtet ein, dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittels alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist; ebenso die Einführung eines empirischen Factors in die Analyse, anstatt des bisherigen rationellen.

Nichtsdestoweniger scheint in neuerer Zeit die gewichtsanalytische Methode die Titrirmethode, die richtig ausgeführt ja ganz genaue Resultate giebt, ganz verdrängen zu wollen, und namentlich von solchen Experimentatoren benutzt zu werden, die ihren Arbeiten den Stempel grosser Exactheit aufdrücken wollen.

Ja, Strohmer und Claus (1877. 699) benutzen sogar diese Methode, um die Reinheit eines von ihnen verwendeten Traubenzuckers zu ermitteln, und es gelang ihnen, mit einer beispiellos analytischen Schärfe zu constatiren, dass sie von zur Analyse verwendeten 90 mg Traubenzucker 99,99 p. c. durch die Analyse wiederfanden; angewendete und gefundene Mengen stimmen also bis auf die geringe Menge von neun Tausendstel Milligrammen überein! Man wird — billig urtheilend — gut thun, die erstaunlich genauen Resultate, die Strohmer und Claus gefunden haben, jenen merkwürdigen Zufällen anzureihen, wo negative und positive Fehler der Analyse sich in einer eben gewünschten Weise compensiren, nicht aber als glänzenden Beweis für die Lehre aufzufassen, dass 1 Aeq. Zucker 10 Aeq. Kupferoxyd reducire. Ausser meinen eigenen kann ich auch Beleganalysen anführen, die Andere unbewusster und unabsichtlicher Weise für die Richtigkeit meiner Behauptungen ausgeführt haben. So theilt Löwe für die Verwendbarkeit seiner Glycerin-Kupferlösung in der Zeitschr. für anal. Chem. 9. 225) unbeanstandete Beleganalysen mit, nach welchen er anstatt 100 im Mimimum 104,2, im Maximum 105,1 gefunden hat, wenn man die mitgetheilten absoluten Werthe procentisch umrechnet.

Interessant ist es, wie die Specialisten im Zuckerfache die gewichtsanalytische Methode anwenden; beispielsweise Scheibler (Zeitschr. des Vereins für die Rübenzucker-Industrie im Zollvereine 19. 824—833), der sich sehr lebhaft gegen die herrschende „Titrirsucht" ausspricht, und dem „kein Titrirverfahren ein Gefühl der Sicherheit gewähren kann, wie es die Wägung eines Niederschlages giebt". Derselbe bringt in einem von ihm angegebenen Beispiele 50 ccm Zuckerlösung = 0,39 g Invertzucker in ein 250—300 ccm fassendes Becherglas, füllt dasselbe nahezu vollauf mit Fehling'scher Lösung, erwärmt $1^1/_2$—2 Stunden auf dem Sandbade (1 Stunde auf dem Wasserbade oder bis zum Aufkochen auf dem Sandbade), lässt erkalten (!), decantirt, bringt auf's Filter etc. und glüht das Kupferoxydul im Tiegel „bis zum völligen Verbrennen des Filters einige Zeit, wodurch es rasch und vollständig (!) in Oxyd übergeht". Auf 0,39 g Invertzucker kommen 200—250 ccm Fehling'scher Lösung, also das $2^1/_2$—3 fache der eigentlich erforderlichen Menge; sonach findet Scheibler um rund 8 p. c. mehr als wirklich vorhanden. Sch. begeht aber noch einen anderen groben Fehler. Er erhitzt eine grosse Menge unverdünnter Fehling'scher Lösung 1—2 Stunden; nun verträgt aber ganz frisch aus den reinsten Materialien nach Vorschrift bereitete Fehling'sche Lösung, wenn sie nicht stark verdünnt ist, nicht einmal ein 15 Minuten langes Erhitzen, ohne Kupferoxydul abzuscheiden.

Es scheint dieses bis jetzt nicht bekannt geworden zu sein, und ist auch nicht zu beobachten, wenn man in einem Probirröhrchen die Flüssigkeit erhitzt und dann sieht, ob sie sich getrübt hat. Erhitzt man 200—300 ccm Fehling'scher Lösung unverdünnt oder mit 1 Vol. Wasser gemischt 15 Minuten im Wasserbade und giesst man nach dieser Zeit die Flüssigkeit ab, so sieht man sehr deutlich am Boden den rothen Niederschlag; die abgegossene Flüssigkeit, nochmals erhitzt, zeigt dasselbe Verhalten.

Ich habe die durch Selbstreduction der Fehling'schen Lösung während einstündigen Erhitzens abgeschiedene Menge von Kupferoxydul bestimmt; eine Lösung wurde genau nach Vorschrift bereitet: aus dem anfänglich erwähnten Kupfervitriole, aus neutralem weinsauren Kali, erzeugt aus ganz reinem Weinsteine, den ich früher für Zwecke der Titerstellung dargestellt hatte, und aus reiner Natronlauge, einer Auflösung von Natronhydrat ex natrio; 200 ccm der so bereiteten Fehling'schen Lösung setzten nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade 0,0662 g Kupferoxydul ab, gewogen als metallisches Kupfer = 0,0552 g, entsprechend nach dem Reductionsverhältnisse von 1 : 10 einer Trauben- oder Invertzuckermenge von 0,0314 g.

Man wird nun auch wissen, was man davon zu halten hat, wenn Girard und Laborde (1877. 821), sowie Morin (ibid.) auf Grund ihrer Untersuchungen behaupten, der in den käuflichen Rohzuckern vorkommende reducirende Zucker sei optisch inactiv; sie polarisirten die Zucker, bestimmten den Rohrzucker nach Inversion mittels alkalischer Kupferlösung auf gewichtsanalytischem Wege, auf gleiche Weise den ursprünglich vorhandenen reducirenden Zucker, und schliessen aus den so erhaltenen Zahlen, dass der ursprünglich vorhandene reducirende Zucker optisch inactiv sei.

Lehrreich für die Beurtheilung des in Rede Stehenden ist die Entstehungsgeschichte des für den Milchzucker gefundenen Reductionsverhältnisses. Weil der Milchzucker in seinem Verhalten gegen alkalische Kupferlösung sich stöchiometrischen Gesetzen nicht fügte, wurde von ihm behauptet, er lasse sich nicht titriren — die Dauer des Kochens sei von Einfluss — man müsse ihn erst in Lactose umwandeln. Thatsache ist es, dass der Milchzucker nicht so rasch die Kupferlösung zersetzt als Trauben- und Invertzucker; man muss deshalb länger kochen — 6 bis 7 Min. sind ausreichend — sonst lässt er sich nicht nur ebenso gut titriren wie die beiden anderen genannten Zuckerarten, sondern die Bestimmungen desselben können noch genauer ausfallen, weil der Milchzucker die gute Eigenschaft hat, in $^1/_2$, sowie $1^1/_2$ procent. Lösungen verdünnte wie unverdünnte Fehling'sche Lösung in gleichem Maasse zu reduciren, wie unten gezeigt werden soll. Die Nichtbeachtung der etwas langsameren Einwirkung auf die Kupferlösung hatte zur Folge, dass von verschiedenen Seiten für den Milchzucker ein verschiedenes Reductionsvermögen gefunden wurde, merkwürdiger Weise aber fanden die meisten ein in runden Zahlen ausdrückbares Reductionsverhältniss. Es gilt bis heute noch nicht für ausgemacht, welches das richtige ist; man beruft sich bei Milchanalysen deshalb gewöhnlich auf eigene empirische Titerstellung. Rigaud, Staedeler und Krause (Gmelin Kraut's Handb. **4.** 665), sowie Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. **104.** 320) fanden ein Verhältniss von 1 : 7 Aeq.; Boedecker (Gmelin Kraut ibid.) zuerst 1 : 75, später — die erste nicht runde Zahl — $1 : 6^6/_7$; Fehling (Ann. der Chem. und Pharm. **106.** 75) liess schliesslich durch Marx auf gewichtsanalytischem Wege das Reductionsverhältniss feststellen, wobei, eine Stütze für meine Behauptungen, „immer über 7, zuweilen selbst 8 Aeq." gefunden wurden. In 6 Versuchen erhielt Marx zwischen 7,62 und 7,96 Aeq. — Bei meinen Titrirversuchen, die nach derselben Weise wie die früher beschriebenen angestellt wurden, nur dass ich längere Zeit, 6—7 Min., — in den zuletzt angeführten, mit * bezeichneten Versuchen 15 Min. — lang kochte, erhielt ich folgende Zahlen:

Milch-Zuckerlösung ccm	Kupferlösung ccm b	Entspr. ccm Fehling'scher Lösung	Fehling. Lösg. verdünnt mit Vol. Wasser	Angesäuertes Filtrat mit Blutlaugensalz	Kupfer eben ausgefällt bei ccm Fehling'scher Lösung
100 = ½ p. c. = 0,5 g	37,0	74,0	—	roth	73,9
desgl.	36,9	73,8		kein Kupfer	
50 = 1½ = 0,75 g	55,5	111,0	—	roth	110,9
desgl.	55,4	110,8		kein Kupfer	
50 = 1½ = 0,75 g	55,6	111,2		rosa roth	
desgl.	55,5	111,0	4	kein Kupfer	111,1
desgl.	55,6*	111,2		rosa roth	

1 g Milchzucker reducirte:

in ½ p. c. Lösung 147,8 ccm unverd. Fehl. Lösung = 1,3023 g Cu = 7,39 Aeq.
in 1½ „ 147,9 „ „ „ = 1,3031 „ = 7,39 „
in 1½ „ 148,0 „ „ „ = 1,3040 „ = 7,40 „

Man ersieht hieraus, dass der Milchzucker im Gegensatze zu Trauben- u. Invertzucker unabhängig davon, ob er in ½ oder 1½ p. c. Lösung und unabhängig davon, ob die Fehling'sche Lösung unverdünnt oder mit dem vierfachen Volum Wasser vermischt angewendet wurde in gleichem Maasse die Kupferlösung reducirt. Bei der vierfachen Verdünnung diente der geringe Mehrverbrauch an Kupferlösung zur Hervorbringung der Kupferreaction. Es wäre Willkür, wenn man befangen von der Anschauung, es müsse der Zersetzungsprocess nach einem stöchiometrischen Gesetze verlaufen, die gefundene Zahl von 1 : 7,39 auf 1 : 7,5 abrunden wollte.

Auf gewichtsanalytischem Wege habe ich gefunden:

50 ccm 1½ proc. Milchzuckerlösung = 0,750 g mit 112 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt) 8 Min. im Kochen erhalten; Filtrat stark kupferhaltig; gewogen Kupfer = 0,9790 g — 100 Milchzucker = 130,53 Cu, Reductionsverhältniss 1 : 7,4.

Die gleiche Menge Zuckerlösung zu 225 ccm Fehling'scher Lösung, 8 Minuten gekocht; gewogen Kupfer 1,0120 a. 1,0146 b. Mittel 1,0133 g — 100 Milchz. = 135,11 Cu, Reductionsverhältniss 1 : 7,67.

Das Reductionsvermögen des Milchzuckers ist gegenüber überschüssiger Kupferlösung gleichfalls ein höheres, als das bei Einwirkung auf eine eben ausreichende Menge Kupferflüssigkeit beobachtete. Der Unterschied ist aber nicht so bedeutend als bei Trauben- und Invertzucker. Es beweist die Existenz derselben aber auch für den Milchzucker, dass bei der maassanalytischen Bestimmung letzterer sein Reductionsvermögen während der Operation ändern müsse, und dass ein bestimmtes Reductionsverhältniss zwischen Zucker und Kupfer nicht angenommen werden kann.

Ausser den genannten Zuckerarten habe ich auch die Lactose und Maltose in den Kreis meiner Untersuchung gezogen und alle auch in ihrem Verhalten zu R. Sachsse's alkalischer Jodquecksilberlösung geprüft. Vorläufig kann ich nur mittheilen, dass ich bezüglich für den Trauben- und Invertzucker ganz genau dieselben Reductionszahlen wie R. Sachsse gefunden habe, sowie, dass das Reductionsvermögen des Milchzuckers, verglichen mit dem des Traubenzuckers, sich zur alkalischen Quecksilberlösung genau so verhält wie zur Kupferlösung. Ebenso habe ich durch Wägen des reducirten Quecksilbers mittels eines eigenen Verfahrens festgestellt, dass die Sachsse'sche Lösung im Ueberschusse auf Zucker einwirkt und gleichfalls

in stärkerem Maasse reducirt wird, als wenn ersteres nicht der Fall ist; sonach auch bei der Reduction dieser Flüssigkeit durch Zucker von einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse nicht die Rede sein kann.

Wien, März 1878.

Kleine Mittheilungen.

Gerben mit Eisenoxydsalzen als Ersatzmittel für die Lohgerberei, von KNAPP. Nach des Vfs. Versuchen besteht das Wesen der Gerberei darin, dass das Hautgewebe, welches in feuchtem Zustande in kurzer Zeit der Fäulniss anheimfällt und im trocknen Zustande eine durchscheinende steife Masse bildet, in einen solchen Zustand gebracht wird, dass das Zusammenkleben der Fasern nicht mehr stattfindet. Dies geschieht bei der Loh- und Weissgerberei durch Umgebung mit einem fremden Stoffe, wodurch die Fasern vor der Berührung mit Wasser und demgemäss vor der Fäulniss geschützt werden. Ein Gerbemittel muss, wenn es geeignet wirken soll, in Wasser leicht löslich sein, von demselben aber wieder abgegeben werden können. Es muss ferner amorph sein, den Gesetzen der Diffusion möglichst entsprechen und endlich auch der Flächenanziehung der Hautfaser möglichst zu folgen geneigt sein. Diese Bedingungen erfüllt ausser dem Tannin das zweifach basische Eisenoxydsulphat, welches man erhält, wenn man eine siedende Lösung von Eisenvitriol mit einer zur vollständigen Oxydation hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und zur Lösung wieder soviel Eisenvitriol zufügt, bis die abermals auftretende Gasentwickelung aufhört. Man erhält eine gelbrothe syrupartige Lösung, welche zu einem klaren Firniss eintrocknet. Dieses Salz ist im Wasser leicht löslich und haltbar. Es wird von dem Lösungsmittel leicht abgegeben, diffundirt leicht und verhält sich gegen die Hautfaser völlig indifferent. Man kann mit diesem Salze die stärksten Wildhäute in drei Tagen gar machen. (Pol. J. **227**. 88. 185.)

Prüfung fetter Oele; nach PINCHON. Vf. benutzt hierzu ein in der Form mit den gewöhnlichen Aräometern vollkommen übereinstimmendes Instrument, dessen obere Scala für den speciellen Zweck der Prüfung von Olivenöl so eingerichtet ist, dass die darauf befindlichen Zahlen mit den Graden des im unteren Theile angebrachten Thermometers coincidiren, wenn eben das Instrument in reinem Olivenöle schwimmt. Die Normirung des Instrumentes geschieht mit einem Olivenöle, dessen Reinheit von seiner Abstammung her bekannt ist. Vf. ist durch viele an eigens zu diesem Zwecke hergestellten Oel- und Fettmengen angestellte Versuche zu dem Schlusse gelangt, dass er ein Olivenöl, das bei seinem Instrumente eine Uebereinstimmung der beiden Scalen zeigt, für echt erklärt, während ein Oel, das eine Differenz der beiden Scalen hervorruft, sicher als verfälscht betrachtet werden darf. (J. Pharm. Chim. [4] **24**. 29; Arch. Pharm. [3] **12**. 73.)

Rasche Verdampfung grösserer Flüssigkeitsmengen, von T. BRUGNATELLI. Zu diesem Zwecke empfiehlt Vf. die Anwendung von Kolben, welche mit einer seitlichen Tubulatur versehen sind. Der eintretende Luftstrom führt die sich entwickelnden Dämpfe beständig fort und beschleunigt dadurch sehr die Verdampfung. Unter sonst gleichen Umständen konnte man bei offener Tubulatur mit einem solchen Kolben 30 p. c. mehr Wasser verdampfen als bei geschlossener. Wenn zwei diametral gegenüber stehende Tubulaturen angebracht wurden, so konnte bis 50 p. c. Wasser mehr verdampft werden. Der Wasserstand muss durch eine Zuflussvorrichtung immer nahezu in der Höhe der Tubulaturen erhalten werden. (Gazz. Chim. **8**. 16; Ber. Chem. Ges. **11**. 345.)

Ueber die Identität des Muskelinosits und der vegetabilischen Zucker von gleicher Zusammensetzung, von TANRET und VILLIERS. Vor etwa einem Jahre haben die Vff. (1877. 277) Mittheilungen über den Nucit, eine Zuckerart aus den Blättern des Wallnussbaumes, gemacht, dessen Zusammensetzung gleich der des Inosits und des Zuckers war, welcher sich aus grünen Bohnen abscheiden lässt: $C_{18}H_{12}O_{12}, 2H_2O$. Eine vergleichende krystallographische und optische Prüfung hat die Identität dieser Substanzen ergeben. (C. r. **86**. 486.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 16. **Chemisches** 17. April 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die relativen Affinitäten und reciproken Substitutionen des Sauerstoffes und der Halogene in ihren metallischen Verbindungen, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Ketteler, Zur *Theorie der longitudinal-elliptischen Schwingungen im incompressibeln Aether.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 284.)

E. Lommel, *Theorie der Absorption und Fluorescens.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 251.)

Thollon, *Theorie des neuen Spectroskopes mit gerader Durchsicht.* Vergl. S. 225. (C. r. **86.** 595.)

Raulin's *Wärmeregulator für Trockenapparate in Laboratorien.* (Pol. J. **227.** 263.)

2. Allgemeine Chemie.

C. R. A. Wright und **A. P. Luff,** Erster Bericht an die Chemical Society in London über einige Punkte der *chemischen Dynamik.* (Journ. Chem. Soc. **33.** (1878. 1.) 1; C.-Bl. 1878. 17.)

P. Schützenberger, Ueber die *Verbrennung der Gase.* (C. r. **86.** 598; C.-Bl. 1878. 145.)

J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen:* 26. Die *Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.* Folgendes ist eine tabellarische Zusammenstellung der erhaltenen Zahlenresultate. Die Tafel enthält das angenommene Molekül der Verbindung, für dessen Gewicht die Lösungswärme berechnet ist, sowie auch die Wassermenge der entstandenen Lösung in Molekülen ausgedrückt.

Formel	Wassermolek. der Lösung	Lösungsw. bei 18° C.	Wassermolek. nach d. Analys.	Formel	Wassermolek. der Lösung	Lösungsw. bei 18° C.	Wassermolek. nach d. Anal.
KCl	200	— 4440c		LiCl	230	+ 8440c	
KBr	200	— 5080					
KJ	200	— 5110					
				$BaCl_2$	400	+ 2070	
NaCl	100	— 1180		$BaBr_2$	400	+ 4980	
NaBr	200	— 190		$BaCl_2.2H_2O$	400	— 4930	1,98
NaJ	200	+ 1220		$BaBr_2.2H_2O$	400	— 4130	2,00
$NaBr.2H_2O$	300	— 4710		$BaJ_2.7H_2O$	500	— 6850	7,17
$NaJ.2H_2O$	300	— 4010					

Formel	Wassermolek. der Lösung	Lösungsw. bei 18° C.	Wassermol. nach d. Analys.	Formel	Wassermolek. der Lösung	Lösungsw. bei 18° C.	Wassermolek. nach d. Analys.
$SrCl_2$	400	+ 11140c		PCl_3	1600	+ 65140c	
$SrBr_2$	400	+ 16110		PCl_5	1900	+123440	
$SrCl_2.6H_2O$	400	— 7500	6,00				
$SrBr_2.6H_2O$	400	— 7200	6,18	$AsCl_3$	450	+ 17580	
$CaCl_2$	300	+ 17410		$SbCl_3$	750	+ 8170	
$CaBr_2$	400	+ 24510		$SbCl_5$	1100	+ 35440	
CaJ_2	400	+ 27690					
$CaCl_2.6H_2O$	400	— 4340	6,07	$AuCl_3$	900	+ 4450	
$CaBr_2.6H_2O$	400	— 1090	6,07	$AuBr_3$	2000	— 3760	
				$AuCl_3.2H_2O$	600	— 1690	2,10
$MgCl_2$	800	+ 35920		$AuCl_4H.4H_2O$	400	— 5830	4,10
$MgCl_2.6H_2O$	400	+ 2950	6,11	$AuBr_4H.5H_2O$	1000	— 11400	5,28
Al_2Cl_6	2500	+153690		$SnCl_2$	300	+ 350	
				$SnCl_4$	300	+ 29920	
$ZnCl_2$	300	+15630		$SnCl_2.2H_2O$	200	— 5370	
$ZnBr_2$	400	+15 30		$SnCl_4K_2.H_2O$	600	— 13420	
ZnJ_2	400	+11310		$SnCl_6K_2$	800	— 3380	
$CdCl_2$	400	+ 3010		$TiCl_4$	1600	+ 57870	
$CdBr_2$	400	+ 440					
CdJ_2	400	— 960		$SiCl_4$	3000	+ 69260	
$CdCl_2.2H_2O$	400	+ 760	2,10				
$CdBr_2.4H_2O$	600	— 7290	4,06	$PdCl_4K_2$	800	— 13630	
				$PdCl_6K_2$	—	— 15000	
$MnCl_2$	350	+16010					
$MnCl_2.4H_2O$	400	+ 1540	3,88	$PtCl_4K_2$	600	— 12220	
				$PtCl_4Am_2$	660	— 8480	
$FeCl_2$	350	+17900		$PtBr_4K_2$	800	— 10630	
$FeCl_2.4H_2O$	400	+ 2750		$PtCl_6K_2$	—	— 13760	
Fe_2Cl_6	2000	+63360		$PtBr_6K_2$	2000	— 12260	5,98
				$PtCl_6Na_2.6H_2O$	900	— 10630	6,05
$CoCl_2$	400	+18340		$PtBr_6Na_2.6H_2O$	800	— 8550	
$CoCl_2.6H_2O$	400	— 2850	5,80	$PtCl_6Na_2$	800	+ 8540	
				$PtBr_6Na_2$	600	+ 9990	
$NiCl_2$	400	+19170					
$NiCl_2.6H_2O$	400	— 1160	6,02	HCl	300	+ 17310	
				HBr	400	+ 19940	
$CuCl_2$	600	+11080		HJ	500	+ 19210	
$CuBr_2$	400	+ 8250					
$CuCl_2.2H_2O$	400	+ 4210	1,99	NH_4Cl	200	— 3880	
				NH_4Br	200	— 4380	
$PbCl_2$	1800	— 6800		NH_4J	200	— 3550	
$PbBr_2$	2500	—10040					
				NOH_4Cl	200	— 3650	
Tl_2Cl_2	9000	—20200					
				$PtN_4H_{12}Cl_2.H_2O$	400	— 8760	
$HgCl_2$	300	— 3300					
$HgCl_4K_2.H_2O$	600	—16390		$S.C_6H_{15}.J$	267	— 5750	
$HgBr_4K_2$	660	— 9750					
HgJ_4K_2	800	— 9810					

Hieran knüpft Vf. theoretische Betrachtungen über die Lösungswärme der hier aufgeführten Verbindungen, und zwar erstens über die der wasserfreien, zweitens der wasserhaltigen Haloidverbindungen, ferner über die Wärmetönung der Hydratbildung und über die Abhängigkeit der Lösungswärme von dem Atomgewichte der Componenten der Verbindungen. Die allgemeinen Resultate der Untersuchung fasst er in folgende Sätze zusammen:

1. Diejenigen wasserfreien Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwickelung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden völlig zersetzt). 2. Diejenigen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche keine krystallisirten Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht von demselben völlig zersetzt werden), lösen sich mit Wärmeabsorption in Wasser. 3. Die Lösungswärme der wasserhaltigen Haloidverbindungen ist negativ, wenn sie mit Wasser völlig gesättigt sind. 4. Die Wärmetönung der Hydratbildung ist positiv. 5. Die Grösse der Lösungswärme ist vom Atomgewichte der Bestandtheile des Körpers abhängig, und zwar in folgender Art: 6. Für analoge Verbindungen mit gleichem elektronegativen Bestandtheile ist die Lösungswärme desto grösser (positiv höher oder negativ niedriger), je kleiner das Atomgewicht des Metalles; und 7. Für analoge Verbindungen mit gleichem elektropositiven Bestandtheile ist die Lösungswärme theils grösser, je höher das Atomgewicht des elektronegativen Bestandtheiles (gültig für Mg, Ca, Sr, Ba, Na), theils kleiner, je höher dasselbe ist (gültig für Zn, Cu, Cd, Au, Pb, Hg, Ag, Tl). Anscheinend gruppiren sich die Metalle in dieser Beziehung als leichte und schwere Metalle.

Obgleich die obigen Sätze sich auf die Messung der Lösungswärme von 90 Haloidverbindungen stützen, ist es möglich, dass fernere Untersuchungen die aufgestellten Sätze modificiren können; jedenfalls wird man aber bisweilen in diesen Sätzen einen leichten Ueberblick über die anscheinend sehr regellosen Werthe erhalten, welche die Lösungswärmen der Haloidverbindungen darbieten. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 323; vom Vf. mitgetheilt.)

3. Anorganische Chemie.

Cooke, Ueber die *Haloidverbindungen des Antimons*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 256.)

S. M. Jörgensen, *Wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat*. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 342.)

O. Lietzenmayer, Ueber die *Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu absorbiren*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 306.)

Ed. Wiedemann, Ueber einige *Eigenschaften der Metalllegirungen*. 1. Ueber Ausdehnung und Abkühlungsgeschwindigkeit des Rose'schen und Lipowitz'schen Metallgemisches. 2. Ueber die mehrfachen Schmelzpunkte der Legirungen. 3. Bemerkungen über die spec. Wärme der Quecksilberlegirungen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 237.)

4. Organische Chemie.

Edme Bourgoin, Ueber die *Löslichkeit einiger organischer Säuren in Alkohol u. Aether*. Aus des Vf's. Bestimmungen berechnen sich die in 100 Gewthln. des Lösungsmittels bei 15° löslichen Mengen wie folgt:

	Absol. Aether	Absol. Alkohol	Alkohol von 90°
Oxalsäure	1,266	23,73	14,70
Bernsteinsäure	1,265	7,51	12,59
Weinsäure	0,400	25,604	41,135
Citronensäure	2,26	75,90	52,85
Gallussäure	2,56	38,79	23,31
Benzoësäure	31,35	46,68	41,62
Salicylsäure	50,47	49,63	42,09
Phtalsäure	0,684	10,08	11,70

(J. Pharm. Chim. [4] **27**. 173.)

Aug. Laubenheimer, Zur Geschichte der *Nitroverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 303.)

A. Etard, Ueber die *Darstellung des Amylens*. Nach den Untersuchungen mehrerer russischer Chemiker enthält das käufliche Amylen vier isomere Substanzen: zwei in verdünnter Schwefelsäure lösliche (das Aethylmethyläthylen und das Trimethyläthylen), und zwei darin unlösliche (das Isopropyläthylen und das normale Amylen) Diese verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe sollen sich durch ihre Siedepunkte unterscheiden. Vf. hält dieses Unterscheidungsmerkmal in dem vorliegenden Falle für sehr ungenügend, denn es ist schwer, ein Amylen mit constantem Siedepunkte zu erhalten. Der Gährungsamylalkohol ist ein Gemenge aus activem Amylalkohol oder Aethylmethyläthylalkohol und aus inactivem oder Isopropyläthylalkohol:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2(OH) \text{ und } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2(OH).$$

Um hieraus eine grössere Menge Amylen darzustellen, suchte Vf. das gewöhnliche Verfahren, wonach man den Amylalkohol mit Chlorzink digerirt, dahin zu modificiren, dass man so viel als möglich die Bildung polymerer Verbindungen vermied, indem man das gebildete Amylen der weiteren Einwirkung des Reagens entzog. Zu diesem Zwecke wurden 500 g Chlorzink in eine geräumige tubulirte Glas- oder Metallretorte gebracht und darin geschmolzen. Hierauf liess man in dünnem Strahle den Amylalkohol einfliessen. Das Product blähte sich ein wenig auf, namentlich gegen das Ende der Reaction. Um die Dämpfe, welche aus dem Apparate mit grosser Schnelligkeit entweichen, zu condensiren, musste man ein sehr langes Kühlrohr anwenden. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kali getrocknet und durch Rectification desselben reines Amylen gewonnen. Dasselbe siedet bei 35—38°. Es wird durch Brom vollständig absorbirt, wovon sich Vf. überzeugte, indem er 500 g Amylendibromid darstellte, welches regelmässig und ohne Zersetzung in einem partiellen Vacuum siedete. Durch diese Destillation konnte auch constatirt werden, dass das Amylen frei von Butylen und Propylen gewesen war. Es enthielt nur 3—4 p. c. Isopropyläthylen, welches direct von dem Isopropyläthylalkohol durch einfache Deshydratation derivirte. Hiervon kann man das Amylen leicht durch Schütteln mit Schwefelsäure, welche mit ihrem halbem Volum Wasser verdünnt ist, befreien. Durch Schütteln mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure wurde das Amylen in das Jodhydrat verwandelt, welches sehr regelmässig bei 125° siedete. Nachdem das Amylen abgeschieden, wurde die Rectification fortgesetzt und man erhielt noch eine relativ beträchtliche Menge von Propylalkohol (Sdp. 95—96°) und Butylalkohol (Sdp. 108—109°) und weiterhin Aethylmethylalkohol (128—129°), endlich Diamylen (165°). (C. r. **86**. 488.)

H. Grosheintz, Ueber die *Darstellung des Methylallyls*. Dasselbe wird nach Wurtz durch Erhitzen eines Gemenges von Allyljodid und Zinkmethyl mit etwas Natrium auf 130° erhalten. Indem Vf. diese Versuche wiederholte, erkannte er, dass das Methylallyl nicht das einzige Product der Reaction ist, sondern noch von zwei isomeren Butylenen begleitet wird. Es wurden 40 g Zinkmethyl mit 120 g Allyljodid und 100 g einer Legirung von Zink mit 3 p. c. Natrium im Autoclaven auf 135° erhitzt. Das Hauptproduct, welches nach 12stündigem Erhitzen erhalten wurde, siedete bei 158°, das ist die Temperatur, welche Wurtz als Siedepunkt für das Methylallylbromid angegeben hat. Dieser Name aber kann nicht mehr beibehalten werden, denn das Methylallyl $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ muss identisch mit dem Aethylvinyl sein, dessen Siedepunkt nach Wurtz 168° ist. Man muss daher annehmen, dass sich der Kohlenwasserstoff C_4H_8 bei der Reaction in Folge einer molecularen Umlagerung bildet oder, wenn man will, in Folge einer Atomwanderung innerhalb des Moleküls, und dies ist um so wahrscheinlicher, als zwei andere Bromide des Butylens bei der Reaction als Nebenproducte zu entstehen scheinen, von denen das eine bei 148°, das andere bei 168° siedet; letzteres ist das Aethylvinylbromid und das bei 148° siedende das Isobutylenbromid. Es wird rathsam sein, diese Nomenclatur zu modificiren, indem man nach dem von Wurtz und Lebel gemachten Vorschlage die Olefine als Derivate des Aethylens auffasst; die drei Butylene und die drei Bromide, um die es sich handelt, erhalten dann die folgenden Formeln und Benennungen:

$C(CH_3)_2$	$CH(CH_3)$	$CH(C_2H_5)$	$BrC(CH_3)_2$	$BrCH(C_2H_5)$
$\Vert$	$CH(CH_3)$	CH_2	$BrCH_2$	$BrCH_2$
CH_2	Symmetrisches	Aethyläthylen	Bromid	Bromid
Dimethyläthylen	Dimethyläthylen	od. Aethylvinyl	Sdp. 148°	Sdp. 168°

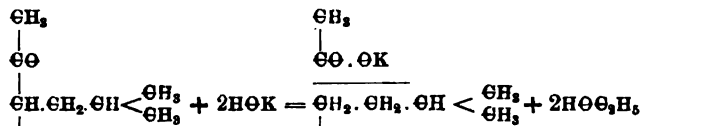
Wie erwähnt, ist das Hauptproduct der Reaction das bei 158° siedende Bromid. Allein es ist bemerkenswerth, dass das Methylallyl oder das Aethylvinyl, dessen Bromid bei 168° siedet, welches eigentlich das Hauptproduct sein müsste, nur in geringer Menge auftritt:

$$2\,CH_2J.CH{=}CH_2 + (CH_3)_2Zn = ZnJ_2 + CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2.$$

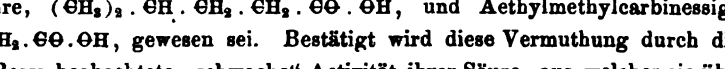
In allen Fällen entstehen, wie man annehmen muss, bei der lebhaften Reaction, um die es sich handelt, Producte in Folge molecularer Umlagerung. Doch ist hier eine Reserve zu machen. Die beiden Bromide, welche bei 148 und 168° sieden, werden in sehr geringer Menge erhalten und trotz vielfältiger Fractionirungen gelingt es nicht, Producte von ganz constantem Siedepunkte zu isoliren. Endlich wurde noch ein vierter Körper, welcher bei 175—195° destillirte, erhalten. Derselbe ist sehr beständig und verändert sich im Lichte nicht. Er gab bei der Analyse Zahlen, welche gut mit der Zusammensetzung des Allyltribromids stimmten; die Bildung desselben ist nicht unmöglich, konnte aber wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt erwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 201.)

W. Rohn, Ueber *Isobutylacetessigester*, *Methylisamylcarbinol und Isobutylessigsäure*. Von Mixter (1874. 339) wurde durch Zersetzung des rohen Einwirkungsproductes von Natrium auf Essigsäureäthylester mit Isobutyljodür neben dem bei 250—253° siedenden Diisobutylacetessigester $C_{14}H_{26}O_3$ eine bei niedrigeren Temperaturen siedende Flüssigkeit gewonnen, aus welcher zwar der Monisobutylacetessigester nicht rein abgeschieden werden konnte, die aber doch beim Kochen mit Barytwasser neben viel Bariumcarbonat das Isobutylaceton,

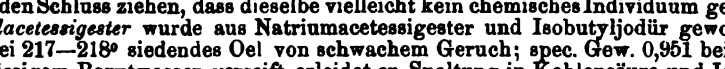
$C_7H_{14}O = CH_3.CO.CH.C_4H_9$, als nach Amylacetat riechende Flüssigkeit von 144 bis 146° Siedepunkt lieferte und daher ohne Zweifel Isobutylacetessigester enthalten haben muss. Auf Wunsch von Wislicenus wiederholte Vf. diese Versuche mit reinen Materialien nach der von ihm (Ann. Chem. **186**. 161) ausgebildeten Methode, um den reinen Isobutylacetessigester zu gewinnen und seine Spaltungsproducte eingehender zu untersuchen. Es sollte namentlich aus dem Isobutylaceton (Isamylmethylketon) der secundäre Isoheptylalkohol dargestellt und die gleichzeitig mit dem Keton zu erwartende Isobutylessigsäure in Bezug auf ihre eigenen Eigenschaften und diejenigen einiger ihrer Salze geprüft werden. Die Isobutylessigsäure wird nach ihrer Bildung ohne Zweifel die wirkliche Isocapronsäure sein:



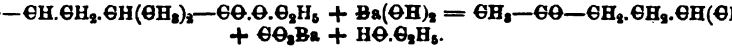
Letztere ist von Lieben und Rossi (1873. 66) aus Gährungsamylcyanür dargestellt und mit der von ihnen gewonnenen normalen Capronsäure (1871. 498) verglichen worden. Seitdem es indessen durch Erlenmeyer und Hell (1872. 590) wahrscheinlich gemacht und durch die von Saur (1877. 659) ausgeführte Darstellung der reinen Aethylmethylessigsäure bestätigt worden ist, dass der Gährungsamylalkohol ausser dem inactiven Isopentylalkohol, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.OH$, auch noch als Träger der optischen Activität Aethylmethylcarbinol, $\frac{C_2H_5}{CH_3}>CH.CH_2.OH$, enthält, erscheint es als höchst wahrscheinlich, dass die von Lieben und Rossi untersuchte „gewöhnliche Capronsäure" ein Gemenge von wirklicher Isocapronsäure, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.OH$, und Aethylmethylcarbinessigsäure, $\frac{C_2H_5}{CH_3}>CH.CH_2.CO.OH$, gewesen sei. Bestätigt wird diese Vermuthung durch die von Lieben und Rossi beobachtete „schwache" Activität ihrer Säure, aus welcher sie übrigens selbst schon den Schluss ziehen, dass dieselbe vielleicht kein chemisches Individuum gewesen sei. *Isobutylacetessigester* wurde aus Natriumacetessigester und Isobutyljodür gewonnen: Farbloses, bei 217—218° siedendes Oel von schwachem Geruch; spec. Gew. 0,951 bei 17,5°. Mit überschüssigem Barytwasser verseift erleidet er Spaltung in Kohlensäure und Isamylmethylketon



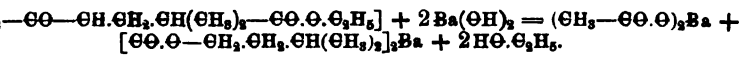
Doch entsteht in nicht unbedeutenden Mengen nebenbei das in Wasser unlösliche Bariumsalz der Isobutylessigsäure:



Das *Isamylmethylketon* ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, nach Amylacetat riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit; Sdp. 142—144° (nicht corr.); spec. Gew. 0,8175 bei 17,2°. Es stimmt mit dem von Mixter erhaltenen überein und ist auch jedenfalls identisch mit dem von Grimshaw (1873. 226) aus Aethylisamyl durch Umwandlung desselben in Monochlorsubstitutionsproducte, Ueberführung derselben in die entsprechenden Heptylalkohole und Oxydation der letzteren gewonnen. Durch nascirenden Wasserstoff in ätherischer Lösung wird es zu *Methylisamylcarbinol*:



Dasselbe ist ein farbloses, nicht dünnflüssiges, bei 148—150° siedendes Oel; spec. Gewicht 0,8185 bei 17,5°; Geruch unangenehm fuselig. Neben diesem Carbinol entstand noch *Diisobutylpinakon*:



welches zwischen 240—260° siedet. (Eine genauere Besimmung des Siedepunktes war wegen der geringen Menge nicht auszuführen.) Das Diisobutylpinakon bildet eine farblose, sehr zähe Flüssigkeit. Mit Chloracetyl im Wasserbade erwärmt, geht das Carbinol in *Methylisamylcarbinacetat*, $CH_3.CH(O.C_2H_3O).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, über und giebt, wenn es mit Chlorwasserstoff gesättigt und in geschlossenen Röhren auf 140° erhitzt wird, Methylisamylcarbinchlorür, $CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Das Jodür wurde durch Zusammenbringen des Carbinols mit Phosphor und Jod erhalten und aus diesem gewann man durch Kochen mit

wässeriger alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler ein Heptylen, welches wahrscheinlich ein Gemisch von zwei verschiedenen einander sehr nahe stehenden Isomeren war. Hieran knüpft Vf. eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Heptylalkohole.

Isobutylessigsäure entsteht, wie oben erwähnt, neben Isamylmethylketon durch Verseifung des Isobutylacetessigesters mit Barytwasser, wobei zugleich Essigsäure gebildet wird. Jene ist ein farbloses, zwischen 198,6 und 199,8° (corr. durch + 3,6) siedendes, farbloses, durchaus wie Capronsäure riechendes Oel, die wahre *Isocapronsäure*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.OH$. Das Silber-, Barium- und Calciumsalz wurden dargestellt. Von den fünf bisher bekannt gewordenen Hexylsäuren wird der sog. gewöhnlichen Capronsäure aus dem Gährungsamylalkohol diejenige Formel ertheilt, welche der hier beschriebenen Isobutylessigsäure nach ihrer Entstehungsweise zukommen muss. Die Siedepunkte stimmen in der That mit einander überein, dagegen zeigen sich wesentliche Abweichungen von den Angaben über die Eigenschaften der alkalischen Erdsalze. Auch die Krystallgestalten der Silbersalze bieten einige Differenzen. Lieben und Rossi fanden nämlich das Calciumsalz der „gewöhnlichen" Capronsäure krystallwasserhaltig von der Formel $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$ und in der gesättigten Lösung bei 18,5 11,3 p. c. trockenen Salzes. Das Bariumsalz ist nach ihnen $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ und der Gehalt der Lösung 34,65 p. c. bei 18,5°. Wie bereits Eingangs angedeutet wurde, kann die aus Gährungsamylalkohol dargestellte Capronsäure wohl nur ein Gemisch von Isobutylessigsäure mit β-Aethylmethylpropionsäure, $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CO.OH$, sein, so dass auch die untersuchten Salze nicht nur einer einzigen der isomeren Modificationen angehören. Aehnliche Uebereinstimmungen und Abweichungen zeigt die von Mielck aus Brenzterebinsäure dargestellte „Isocapronsäure", von welcher es indessen nicht ausgemacht ist, ob sie wirklich Isobutylessigsäure ist. Schliesslich stellt Vf. tabellarisch die charakteristischen Merkmale der bekannten Hexylsäuren und ihrer wichtigsten Verbindungen zusammen.

	Säure	Aethylester	Calciumsalz	Bariumsalz
Normale Säure, aus normal. Amylcyanür (Lieben u. Rossi 1871. 498; 1873. 66)	Siedepunkt 204,5—205°	Siedepunkt 165,5—166°	+ H_2O, Lösung 2,707 p. c. bei 18,5°	wahrscheinlich wasserfrei, Lösung 8,50 p. c. bei 18,5°
Normale Säure, aus roher Gährungsbuttersäure (Lieben u. Kottal 1873. 67, 802)	Siedepunkt 205°	Siedepunkt 166,9 bis 167,3°	+ H_2O, Lösung 4,4 p. c. bei 21—22° (Grillone) Lösung 2,75 p. c. bei 19,5° (Kottal)	wasserfrei, Lösung 8,3 p. c. bei 21—22° (Grillone), + $3H_2O$ Lösung 11,53 p. c. bei 24° (Kottal)
Gewöhnliche Capronsäure, aus Gährungsamylalkohol (Lieben u. Rossi 1873. 66)	Siedepunkt 199,70°	Siedepunkt 160,4°	+ $3H_2O$, Lösung 11,3 p. c. bei 18,5°	+ $2H_2O$, Lösung 34,65 p. c. bei 18,5°
Isocapronsäure, aus Brenzterebinsäure (Mielck 1876. 373)	Siedepunkt 199—199,5°	—	+ $3H_2O$, Lösung 5,48 p. c. bei 21°	+ 1 b. $2H_2O$, Lösung 19,11 p. c. bei 17,5°, 18,4 p. c. bei 22°
Isobutylessigsäure, aus Isobutylacetessigester	Siedepunkt 198,6—199,6°	—	wasserfrei, Lösung 9 p. c. bei 19°	wasserfrei, Lösung 20,3 p. c. bei 19°, 19,95 p. c. bei 14°
Diäthylessigsäure, aus Diäthylacetessigester (Frankland u. Duppa 1867. 200)	—	Siedepunkt 151°	—	krystallinisch

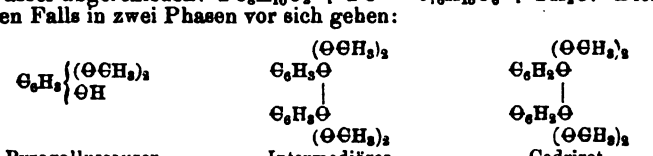
	Säure	Aethylester	Calciumsalz	Bariumsalz
Isopropylmethylessigsäure, aus secundärem Gährungsamylcyanür (Markownikoff, 1866. 737)	—	—	Schuppen, schwerer löslich in kaltem als heissem Wasser	—
Dimethyläthylessigsäure, aus Dimethyläthylcarbincyanür (Wischnegradsky 1874. 787)	Siedepunkt 187°, erstarrt unter —14°	—	feine Nadeln	$+ 5H_2O$, grosse Blätter

Die Markownikoff'sche Isopropylmethylessigsäure bietet selbstverständlich, da sie aus den durch Verbindung von Gährungsamylen mit Jodwasserstoff dargestellten, also nicht primären Jodüren erhalten wurde, durchaus keine Garantie der Reinheit; es ist sogar zu vermuthen, dass sie ein Gemenge noch zahlreicherer Isomeren ist, als die „gewöhnliche" Capronsäure. (Ann. Chem. **190**. 305.)

A. W. Hofmann, Ueber *dreisäurige Phenole im Buchenholztheeröle und über den Ursprung des Cedririets (Cörulignone)*. Vf. hat bereits vor drei Jahren in seiner Arbeit „zur Kenntniss des Buchenholztheeröles" (1875. 180) eines Oeles von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_2$ erwähnt, welches er jetzt von Neuem untersucht hat. Die Zusammensetzung hat sich völlig bestätigt. Ausserdem haben aber noch weitere Beobachtungen gemacht werden können, welche einen tieferen Einblick in die Natur des Oeles gestatten. Dasselbe giebt mit Essigsäureanhydrid eine bei 87° schmelzende Acetverbindung, $C_{11}H_{15}(C_2H_3O)O_2$, welche mit Brom behandelt ein Bromderivat, $C_{11}H_{12}Br_2(C_2H_3O)O_2$, liefert. Mit conc. Salzsäure spaltet sich das Oel nach der Gleichung: $C_{11}H_{16}O_2 + 2HCl = C_6H_{12}O_2 + 2CH_3Cl$. Das hierbei entstehende Product $C_{11}H_{16}O_2$ betrachtet Vf. als ein höheres Homologes der Pyrogallussäure, das Oel, aus welchem es entstanden, als den Dimethyläther desselben, und endlich die Acetverbindung für ein Derivat, in welchem das dritte Hydroxyl durch Acetoxyl vertreten ist. Da ausserdem in der Acetverbindung noch 2 At. Wasserstoff durch Brom ersetzt werden können, so ist es wahrscheinlich, dass hier ein propylirtes *Trioxybenzol*, eine *Propylpyrogallussäure* mit ihren Derivaten vorliegt:

$$C_6H_2(C_3H_7)\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad C_6H_2(C_3H_7)\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OH\end{cases} \qquad C_6H_2(C_3H_7)\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OC_2H_3O\end{cases}$$

Der Dimethyläther giebt bei der Oxydation einen in gelben Nadeln krystallisirenden chinonartigen Körper, $C_8H_8O_4$, aus welchem ein Hydrochinon, $C_8H_{10}O_4$, gebildet werden kann. Ausserdem wurde aus den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheeröles noch ein niedrigeres Glied, $C_9H_{10}O_3$, isolirt, welches mit Salzsäure ein Spaltungsproduct, $C_6H_6O_3$, gab, das sich mit der Pyrogallussäure als identisch erwies. Der Körper $C_8H_{10}O_3$ ist hiernach als der Dimethyläther der Pyrogallussäure, $C_6H_3(OCH_3)_2OH$, zu betrachten. — Was das Cedriret oder Cörulignon betrifft, so weiss man aus den Untersuchungen von Liebermann, dass dasselbe ein Diphenyl ist, welches 6 Hydroxylgruppen aufgenommen hat, von denen vier methylirt sind und zwei unter Wasserstoffverlust das für die Chinone charakteristische Paar von Sauerstoffatomen zurückgelassen haben. Beim Uebergange des pyrogallussauren Dimethyläthers in Cedriret werden aus 2 Mol. des ersteren unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff 2 Mol. Wasser abgeschieden: $2C_8H_{10}O_3 + 2O = C_{16}H_{16}O_6 + 2H_2O$. Diese Oxydation kann möglichen Falls in zwei Phasen vor sich gehen:



Pyrogallussaurer Dimethyläther. | Intermediäres Product. | Cedriret.

Dabei ist zu bemerken, dass das Zwischenproduct vor der Hand nur hypothetisch ist. Diese Umwandlung des pyrogallussauren Dimethyläthers in Cedriret lässt sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel bewirken, am besten durch Eisessig mit Kaliumdichromat. Vf erreichte auch die Bildung des Cedrirets, indem er von der Pyrogallussäure ausging. Um letztere zunächst zu ätherificiren, wurde 1 Mol. derselben mit 2 Mol. Kaliumhydroxyd und

2 Mol. Jodmethyl in absolutem Alkohol gelöst und die Mischung 4—5 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Der Rückstand lieferte mit Eisessig und Kaliumdichromat unzweideutig Cedriret, welches sich nach gehöriger Reinigung mit dem aus dem Buchenholztheer gewonnenen als identisch erwies. Wenn man den pyrogallussauren Dimethyläther mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang bei 100° digerirt, so bildet sich eine Acetverbindung, welche Vf. zwar noch nicht isoliren konnte, deren Formel aber wahrscheinlich $C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\OC_2H_3O\end{cases}$ sein dürfte. Diese wird mit Eisessig, Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure nicht in Cedriret, sondern in das oben erwähnte gelbe Chinon verwandelt, welches aus dem propylpyrogallussauren Dimethyläther entsteht. Dieses Verhalten und die Nichtbildung von Cedriret erklären sich dadurch, dass in der Acetverbindung keine unveränderte Hydroxylgruppe mehr vorhanden und sonach die Nothwendigkeit einer Condensation ausgeschlossen ist. Die beiden Sauerstoffatome wirken nicht mehr wie bei der Cedriretbildung auf 2 Mol., sondern nur noch auf 1 Mol., indem sich Essigsäure und dimethoxylirtes Chinon bilden:

$$C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2\\OC_2H_3O\end{cases} + 2O = C_6H_2\begin{cases}OCH_3O\\OCH_3O\end{cases} + C_2H_3O.OH$$

Setzt man der Kaliumdichromatlösung aber conc. Schwefelsäure zu, so entsteht aus der Acetverbindung Cedriret, offenbar weil die starke Säure die Acetverbindung zerstört u. den Dimethyläther wieder zurückbildet. Ausser den beiden hier besprochenen Verbindungen, dem pyrogallussauren und dem propylpyrogallussauren Dimethyläther sind in dem sauren Theile des hoch siedenden Buchenholztheeres noch mehrere andere Stoffe enthalten, deren Natur Vf. auch noch festzustellen hofft. (Ber. Chem. Ges. 11 329.)

A. Destrem, *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Leucin.* Wenn man wohl getrocknetes Leucin und Benzoylchlorid in einem Ballon erwärmt, so beginnt die Reaction bei 100°. Die Masse wird flüssig, färbt sich gelb, Chlorwasserstoff entwickelt sich und an der Oberfläche sieht man lange Nadeln von Benzoësäure entstehen. Die Reaction ist beendigt, sobald sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt; man behandelt die Masse mit lauwarmem Wasser, welches alle Benzoësäure löst, und den Rückstand mit warmem Alkohol, welcher denselben in einen löslichen und einen unlöslichen Theil trennt. Der lösliche Theil ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung, welche der Formel $C_{12}H_{24}N_2O_3$ entspricht, d. i. 2 Mol. Leucin miteinander unter Austritt von 1 Mol. Wasser verbunden, also *Amidocapronsäureanhydrid*, $\begin{matrix}C_6H_{12}NO\\C_6H_{12}NO\end{matrix}\Big\}O$. Die Reaction ist folgende:

$$2C_6H_{13}NO_2 + C_7H_5O,Cl = C_7H_5O,OH + HCl + C_{12}H_{24}N_2O_3.$$

Dieses Anhydrid bildet ein amorphes weisses Pulver, welches nach mehrmaligem Waschen mit siedendem Alkohol gelatinös wird. Es wird durch Wasser, selbst nach langem Kochen, nur schwierig in 2 Mol. Leucin gespalten. Die theilweise Deshydratation des Leucins und seine Rückbildung zu einer Verbindung $[2(C_6H_{13}NO_2)-H_2O]$ kann vielleicht zur Erklärung der Synthese der stickstoffhaltigen quaternären Substanzen im Organismus dienen, welche nach Schützenberger Amidosäuren minus Wasser sind. — Der in Alkohol lösliche Theil des Reactionsproductes hat die Zusammensetzung des *Benzoylamidocapronsäureanhydrids*, $C_{26}H_{32}N_2O_5 = \begin{matrix}C_6H_{11}(C_7H_5O)NO\\C_6H_{11}(C_7H_5O)NO\end{matrix}\Big\}O$. Dieses ist eine gelbe amorphe, in Alkohol sehr lösliche, in Wasser unlösliche, bei 85° schmelzende Substanz, welche sich mit siedendem Wasser in Benzoësäure und das oben erwähnte Anhydrid zersetzt. (C. r. **86**. 484.)

Fr. Landolph, Ueber die *Einwirkung von Fluorbor auf organische Substanzen.* (Forts. von 1877. 596.) 1. *Einwirkung auf Campher.* Wenn man die Verbindung des Camphers mit dem Fluorbor in einem geschlossenen Rohre 24 Stunden lang auf 250° erhitzt, so erhält man ausser Borsäure mehrere flüssige und feste Producte (a. a. O.) welche Vf. jetzt genauer untersucht hat. Dieselben bestehen aus Cymol, Polymeren desselben und Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n-2}(C_6H_{10}; C_7H_{12})$; die Gase bestehen hauptsächlich aus wiedergebildetem Fluorbor, Kohlenoxyd, Aethylen und Propylen. Da das Cymol, welches durch Entwässerung des Camphers entsteht, Methylpropylbenzol ist, so kann man diese beiden Moleculargruppen als in dem Moleküle des Camphers selbst existirend annehmen. Letzterer ist nach Berthelot ein Carbonyl und enthält demgemäss CO. Hiernach darf die reichliche Menge Kohlenoxyd, welche bei der obigen Zersetzung auftritt, nicht überraschen. Diesen Thatsachen entsprechend könnte man die Formel des Camphers $C_5H_4,H_2,CO\overset{CH_2}{\underset{C_3H_7}{}}$ schreiben. Unter Austritt von Kohlenoxyd muss daraus ein Kohlenwasserstoff C_9H_{16} entstehen. Wenn dieser successive die Elemente von CH_2 verliert, so muss man noch drei andere Kohlenwasserstoffe erhalten. In dem vorliegenden Falle treten zwei derselben auf, deren Bildung durch die Gleichungen:

$$C_{10}H_{16}O-(CO + C_2H_4) = C_7H_{12} \text{ und } C_{10}H_{16}O-(CO + C_3H_6) = C_6H_{10}$$

ausgedrückt ist. Hiernach würde als Generator des Camphers das Hexylen C_6H_{10} anzusehen sein und die Möglichkeit der Synthese des Camphers liegt vor. Vf. bereitet sich gegen-

würdig eine grössere Menge dieses interessanten Kohlenwasserstoffes, um zu entscheiden, ob er wirklich mit dem gewöhnlichen Hexylen identisch ist. Wenn dies der Fall ist, will er die Synthese des Camphers aus Hexylen versuchen. (C. r. **86**. 559.)

Fr. Landolph, Ueber die *Einwirkung des Fluorbors auf Anethol.* Untersuchung des *Fluorbor-Fluorwasserstoffes.* Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Anethol durch Fluorbor augenblicklich polymerisirt und verwandelt sich in ein gelbes hartes brüchiges Harz. Ganz anders ist die Einwirkuug bei der Siedetemperatur des Anethols. 250g chemisch reines Anethol wurden längere Zeit der Einwirkung des Fluorbors ausgesetzt. Durch wiederholte Behandlung mit demselben Reagens, nachherige Einwirkung von Wasser, Kali etc. und fractionirte Destillation konnte man folgende Verbindungen isoliren: 1. *Anisol*, C_6H_5O, Sdp. 153—156°; 2. eine Verbindung $C_{11}H_{16}O$, welche bei 225—228° siedet und bei —35° noch nicht erstarrt; sie besitzt einen durchdringenden an Campher erinnernden Geruch. Im Laufe dieser Untersuchungen konnte ohne Schwierigkeiten der *Fluorbor-Fluorwasserstoff*, BF_3,3HFl, isolirt werden, welcher bei 130° destillirt, ohne jedoch einen constanten Siedepunkt zu besitzen. Frisch bereitet ist die Verbindung eine klare Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit feuchter Luft ausserordentlich rasch in Borsäure und Fluorwasserstoff zersetzt und bei der Siedetemperatur Glas angreift. Die Dampfdichte wurde bei zwei Versuchen = 4,65 und 4,79 gefunden; ber. 4,42. (C. r. **86**. 601.)

C. Gr. Williams, Ueber die *Einwirkung von Natrium auf Chinolin und Lepidin* In seiner Abhandlung über die höheren Homologen des Chinolins hat Vf. erwähnt, dass diese Basen mit Natrium eine Substanz geben, welche Seide schön orange färbt. Er hat diese Versuche jetzt mit 10procent. Natriumamalgam wiederholt. Setzt man das Amalgam zu Chinolin oder Lepidin, so tritt Erhitzung ein, die Substanz wird braun und erstarrt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes Oel ab. Wird dieses mit Wasser unter Zusatz einer Säure gekocht, so erhält man eine tief rothbraune Lösung, welche beim Abkühlen prachtvoll scharlachrothe Krystalle absetzt. Das Trocknen muss in der Dunkelheit geschehen, da sich die Krystalle im Lichte verändern. Der aus Chinolin erhaltene Farbstoff ergab bei der Analyse die Formel $C_{18}H_{14}N_2$.HCl. Die Verbindung erscheint daher als das Hydrochlorat des Dichinolins. Lepidin wurde mit Natriumamalgam u. das dabei entstandene Oel mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die Lösung gab beim Abkühlen rothe Krystalle von der Zusammensetzung des Dilepidendinitrates $C_{20}H_{18}N_2.HNO_3$. (Chem. N. 37. 85.)

Zd. H. Skraup, Ueber *Hydroderivate des Cinchonins.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 311.)

C. Etti, Ueber das *Bixin.* Im Orlean sind drei Farbstoffe enthalten, von denen einer krystallisirt abgeschieden werden kann, Bixin genannt wird und der Formel $C_{25}H_{34}O_5$ entspricht, welche durch die Analyse der Kali- und Natronverbindung bestätigt wird. Derselbe zeigt Aehnlichkeit mit manchen sogen. Terpenharzen und Harzsäuren. Wie diese, liefert er keine passenden Zersetzungsproducte beim Verschmelzen mit Aetzkali; auch durch Reduction mit Natriumamalgam und Jodwasserstoff werden daraus keine krystallisirten Körper erhalten. Oxydation desselben mit Salpetersäure oder übermangansaurem Kali giebt vornehmlich Oxalsäure. Bei der Destillation über Zinkstaub wird daraus hauptsächlich Isoxylol und etwas Metamethylätbylbenzol gebildet, daneben finden sich geringe Mengen höher zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe. Das sogen. amorphe Bixin ist ein Umwandlungsproduct des krystallisirten, entstanden durch Sauerstoffaufnahme, zeigt die charakteristischen Eigenschaften eines Farbstoffes in viel geringerem Grade und konnte überhaupt niemals von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Gegen Zinkstaub verhält es sich wie das krystallisirte. Der dritte Farbstoff ist ein weiches, braunroth gefärbtes Harz, das in Folge seiner unerquicklichen Eigenschaften bisher nicht näher untersucht wurde. (Wien. Anz. 1878. 29.)

W. Ramsay und **J. J. Debbie,** Zur Kenntniss des *Chinins u. der verwandten Alkaloide.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 324; C.-Bl. 1878. 165.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. St. Pierre und **L. Magnien,** Untersuchung über das *Reifen der Trauben.* Die Vff. gelangen zu folgenden Schlüssen: Die Trauben entwickeln während ihrer Reife Kohlens. sowohl im Dunkeln als auch im Lichte. Diese Entwickelung geht in einem indifferenten Gase ebenso gut von Statten als in Luft. Die Menge der Kohlensäure ist immer grösser als die des consumirten Sauerstoffes, wenn der Versuch lange genug gedauert hat. Trauben sind fähig, Wasser zu absorbiren oder abzugeben, je nachdem man sie in einem feuchten oder in einem trocknen Mittel belässt. Mit fortschreitender Reife vermindern sich die Säuren und der Zuckergehalt nimmt zu. Die Säuren und die Glykose bilden sich in der Pflanze und werden durch den Saft in die Trauben geführt. Die Säuren werden hier verbrannt, während sich der Zucker concentrirt. Bei sehr weit fortgeschrittener Reife wird auch der Zucker verbrannt. (C r. **86**. 491.)

Jos. Boehm, *Warum steigt der Saft in den Bäumen?* Vortrag gehalten in der k. k. Gartenbau-Ges. am 22. Febr. 1878. (Wien 1878; vgl. C.-Bl. 1877. 456.)

Worm Müller, Ueber das *Verhalten des normalen Harns zu essigsaurem u. schwefelsaurem Kupferoxyd und zum Barfoed'schen Reagens.* Der normale Harn kann eine oder mehrere Substanzen enthalten, welche in essigsaurer Kupferacetatlösung nach 2 Minuten langem Kochen deutliche Reaction hervorbringen. Da diese prägnanter ist als die, welche durch sehr schwache Zuckerauflösungen bewirkt wird, kann dieselbe nicht von den minimalen Zuckerspuren herrühren, welche Einige im normalen Harne glauben nachweisen zu können. Auch die Harnsäure scheint nicht in Betracht kommen zu können, da die Färbung auch in solchem Harne auftrat, aus welchem die Harnsäure nach gewöhnlicher Methode ausgeschieden war. (Pflüger's Arch. **16**. 562.)

7. Analytische Chemie.

Bidaud, Ueber die *Bestimmung der Borsäure.* Dieulafait hat in seiner auf S. 41 citirten Abhandlung von einem Borsäurenachweise durch Flammenreaction gesprochen, welche gestattet, noch 1 Milliontel davon zu erkennen. Vf. weist darauf hin, dass diese Reaction von ihm bereits früher (1873. 295) angegeben ist. (C. r. **86**. 387.)

Worm Müller, Ueber die *Empfindlichkeit der essigsauren (u. ameisensauren) Kupfersalze als Reagentien auf Traubenzucker.* Durch die Untersuchungen von Barfoed (1873. 357) über das Dextrin weiss man, dass essigs. Kupferoxyd in wässeriger oder essigsaurer Lösung ein sicheres Mittel zur Nachweisung des Traubenzuckers ist, wo sich derselbe in geringen Mengen neben gewissen anderen Stoffen findet, welche beim Erhitzen das Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduciren. Diese Stoffe sind Dextrin, Milchzucker und Rohrzucker. Da es von grosser Wichtigkeit ist, minimale Zuckermengen im Harn erkennen zu können, hat Vf. eine Reihe von Untersuchungen über die Empfindlichkeit der essigsauren (und ameisensauren) Kupfersalze als Reagentien auf Traubenzucker durch J. Hagen, H. Krohg, Schmelck und Tobiesen anstellen lassen. Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt: 1. mit wässeriger Lösung von essigs. Kupferoxyd, 2. mit solcher von ameisensaurem Kupferoxyd und 3. mit wässeriger Lösung von essigs. Kupferoxyd mit Zusatz von Essigs. (Barfoed's Reagens). Die erste Versuchsreihe ergab die Möglichkeit des Nachweises von $^1/_{32}$ p. c. Zucker bei 35°, von $^1/_{64}$ bis $^1/_{128}$ p. c. bei 45°; das beste Verhältniss scheint 3 ccm Zuckerlösung mit $^1/_8$ ccm der Lösung von essigs. Kupferoxyd (4 p. c.) zu sein; aber das Reagens wirkt nicht prompt u. verlangt bei sehr verdünnten Auflösungen wahrscheinlich einen Zeitraum von ungefähr 12 Stunden. Bei Temperaturen von 35—45° würde diese Lösung dazu dienen können, auch im Harne Zuckerquantitäten nachzuweisen, welche zwischen $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ p. c. liegen, wenn nicht der normale Harn häufig Substanzen enthielte, die, wie es scheint, eine wässerige Lösung von essigs. Kupferoxyd noch leichter reduciren, als schwache Zuckerlösungen dies thun. — Die Versuche mit ameisens. Kupferoxyd ergaben ein negatives Resultat. Das Salz ist unbrauchbar als Reagens auf Zucker. — Das Barfoed'sche Reagens endlich ist geeignet, den Traubenzucker nach $^3/_4$ bis 2 Minuten langem Kochen mit Sicherheit in einer $^1/_{16}$ proc. Lösung und gewöhnlich auch noch in einer $^1/_{32}$ proc. Lösung nachzuweisen. Das passendste Verhältniss zwischen der Menge der Traubenzuckerlösung und des Reagens kann Vf. nicht mit Bestimmtheit angeben, doch glaubt er, dass $^1/_2$—1 ccm der Barfoed'schen Flüssigkeit (4 p. c. essigs. Kupferoxyd haltend) für 2—4 ccm Zuckerlösung ausreichen dürften, 5—6 Tropfen der ersteren für 1 ccm der letzteren. Einmal gelang es, mittels dieses Reagens sogar noch $^1/_{64}$ p. c. Zucker nachzuweisen. Vf. erklärt dasselbe hiernach für ein sehr empfindliches Reagens, und da es nur Traubenzucker nachweist, so darf man es in mehreren Beziehungen für sicherer halten als das Trommer'sche. (Pflüger's Arch. **16**. 551.)

Worm Müller und **J. Hagen**, Die *Titrirung des Traubenzuckers im menschlichen Harne und in thierischen Flüssigkeiten überhaupt.* (Pflüg. Arch. **16**. 567.)

8. Technische Chemie.

P. Ebell, Ueber die *Krystallisation von Metalloxyden aus Glas.* (Pol. J. **227**. 264.)

F. Giesel, *Plastilina.* Unter diesem Namen ist seit Kurzem eine plastische Substanz bekannt, welche als Ersatz für den Modellirthon dienen soll und demselben insofern vorzuziehen ist, als sie ihre Plasticität dauernd bewahrt und nicht des so störenden Anfeuchtens bedarf. Die Untersuchung ergab 51,2 p. c. Fettsäure u. Fette, 5,2 Zinkoxyd, 30,0 Schwefel und 13,4 Thon. Zur Nachbildung dieser Substanz erweisen sich folgende Verhältnisse als entsprechend: 300 g Oelsäure, 43 g Zinkoxyd, 130 g Olivenöl, 60 g Wachs, 250 g Schwefel und 118 g Thon. (Ber. Chem. Ges. **11**. 310.)

H. Huyard, *Knochen-Brennofen* mit Benutzung der Nebenproducte. (Pol. Journ. **227**. 249.)

A. Lismann, Ueber den *Zusatz von Phosphor beim Kupferraffiniren.* Die Versuche des Vfs. haben als bestes Verfahren ergeben, den amorphen Phosphor in kleinen Quantitäten, in schwaches Kupferblech eingeschlagen, vor dem Zähemachen dem Kupfer zuzusetzen und einzurühren. Auf 1400 kg Kupfer wurden in solcher Weise 1,5 g amorpher Phosphor, in 10 g Kupferblech vertheilt, geworfen. Nachdem einige Minuten zähe gepolt war, zeigte die Probe eine gegen die früheren verschiedene, wesentlich dichtere Structur mit schönem Glanze. Auch war das Material gänzlich blasenfrei. Die günstigste Menge Phosphor ist noch festzustellen. (Pol. J. **227**. 278.)

C. Wurster, Zur Kenntniss der *Leimung des Papieres.* Bemerkungen gegen die Mittheilung von Tedesco. S. 206. (Pol. J. **227**. 267.)

Ueber die relativen Affinitäten und reciproken Substitutionen des Sauerstoffes und der Halogene in ihren metallischen Verbindungen,

von

Berthelot.

Vf. giebt zuerst folgende Zusammenstellung über die Wärmemengen, welche für ein und dasselbe metallische Element entwickelt werden, wenn es sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod (letztere beiden im Gaszustande) zu wasserfreien festen Verbindungen vereinigt:

	O = 8	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
Kalium : K	69,8*	104,6	99,0	85,2
Natrium : Na	67,8*	97,7	90,6	74,1
Calcium : Ca	65,7	84,8	75,6	59,1
Strontium : Sr	65,7	92,3	83,5	ungef. 67
Magnesium : Mg	ungef. 74,5**	75,5	ungef. 70	„ 54
Mangan : Mn	„ 47,4**	56,0	„ 50	„ 36
Eisen (Oxydul, Chlorür etc.) : Fe	„ 34,1**	41,0	—	—
Zink : Zn	42,7	48,6	43,6	29,6
Cadmium : Cd	„ 32,8**	46,6	41,7	27,5
Blei : Pb	25,1	41,4	36,2	25,2
Kupfer (Oxydul etc.) : Cu_2	20,4	32,9	29,0	21,7
Quecksilb. (Oxydul etc.) : Hg	15,3	31,6	29,3	22,6
Silber : Ag	3,0	29,4	26,7	19,2

Diese Zahlen beziehen sich auf gewöhnliche Temperatur; will man sie auf 400 bis 500° beziehen, wobei dann die Verbindungen als fest und die Composanten als gasförmig anzunehmen sind, so erleiden sie eine geringe Abänderung. Die Reactionen sollen überhaupt so viel wie möglich innerhalb der Temperaturgrenzen betrachtet werden, zwischen denen die betreffenden binären Verbindungen keine Zersetzung oder Dissociation erleiden.

Nach den obigen Zahlen muss das Chlor alle freien metallischen Oxyde, die in der Tabelle aufgeführt sind, unter Bildung von Chloriden und gasförmigem Sauer-

---

*Diese Zahl bezieht sich auf die Bildung des Hydrates, welche noch die Bindung von HO mit dem Oxyde einschliesst: eine Reaction, die mindestens 8—10 Cal. giebt.

**Diese Zahl schliesst die Hydratationswärme der Base ein, welche sehr gering ist, nämlich für Zink etwa —1,4 und für Blei +1,2.

stoffe zersetzen. Der Versuch bestätigt dies, vorausgesetzt, dass man die Reaction durch eine Temperaturerhöhung einleitet. Auch Gold- und Platinoxyd verhalten sich so: diese Metalle sind aber in der Tabelle nicht aufgeführt, weil ihre Oxyde durch Wärme allein, d. h. durch eine fremde Energie, welche in demselben Sinne wie die Affinität wirkt und deren Effecte in diesem Falle nicht mit Bestimmtheit getrennt werden können, nicht zersetzbar sind. Ein ähnlicher Grund war auch für die in der Tabelle nicht mit aufgeführten Eisen-, Kupfer- und Quecksilberverbindungen maassgebend.

Die Oxyde der alkalischen Erden und mehrere andere absorbiren schon in der Kälte Chlor und geben damit Hypochlorite und andere secundäre Verbindungen, deren Bildung durch die überschüssige Energie, welche das Chlor-Metall-System gegenüber dem Sauerstoff-Metall-Systeme besitzt, möglich wird. Allein bei genügend hoher Temperatur sind diese Verbindungen wenig beständig und werden zerstört, und oberhalb jener Temperatur beschränkt sich die Reaction auf eine directe Substitution des Chlors für Sauerstoff. Die umgekehrte Substitution, d. i. die des Chlors durch Sauerstoff tritt für verschiedene Metalle und Metalloide ein, welche saure Chloride bilden, z. B. Phosphor, Silicium etc. Sie vollzieht sich in Folge ähnlicher thermischer Ursachen und dient zur Bestätigung der Theorie, obgleich hierbei Complicationen in Folge von Dissociation oder molecularer Condensation und dergl. eintreten.

Indem Vf. auf diesen letzteren Punkt später einzugehen gedenkt, macht er an diesem Orte nur auf gewisse Substitutionen des Chlors durch Sauerstoff aufmerksam, welche bei der Bildung von Oxyden stattfinden, die den zersetzten Chloriden nicht äquivalent sind. Dies ist der Fall beim Manganchlorür. Seine Bildungswärme (56) ist grösser als die des Manganoxydules (47), aber sie ist kleiner als die des Mangansuperoxydes (58). Die directe Substitution des Chlors durch Sauerstoff muss daher möglich sein. In der That entwickelt das wasserfreie Manganchlorür, wenn es in einer Atmosphäre von trocknem Sauerstoffe stark erhitzt wird, Chlor, und giebt ein Manganoxyd, welches wahrscheinlich identisch mit dem durch Glühen von Mangansuperoxyd erhaltenen ist und dessen Bildungswärme nahezu der des letzteren gleichkommt, wenn sie nicht gar grösser ist.

Das gasförmige Brom muss fast alle in der Tabelle enthaltenen Oxyde zersetzen unter Bildung von Metallbromiden und freiem Sauerstoffe. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt, denn es genügt zu diesem Zwecke, die Oxyde in einer Atmosphäre von Bromdampf zu erhitzen.

Die umgekehrte Substitution, d. h. die des Broms durch Sauerstoff muss trotzdem in einigen Fällen möglich sein, und zwar leichter als die des Chlors durch Sauerstoff, da die Verbindungswärme des Broms mit demselben Elemente immer kleiner ist als die des Chlors. In der That ist diese Substitution leicht durch den Versuch darzuthun, wenn man etwas Arsenbromür in trockenem Sauerstoffe erhitzt. Sobald die Temperatur auf 400° gestiegen ist, wird Brom frei und Sauerstoff gebunden.

Was die Metalle betrifft, so halten sich Brom und Sauerstoff dem Zink gegenüber das Gleichgewicht, da die durch beide bei 400—500° entwickelten Wärmemengen nahezu gleich sind. In der That treibt Sauerstoff aus bis zur Verflüchtigung erhitztem Bromzink gasförmiges Brom aus, aber die Reaction ist unvollständig. Wasserfreies Brommagnesium verhält sich ebenso. Dagegen beobachtet man für Bromkalium, Bromnatrium, Bromcalcium und Bromsilber nichts Aehnliches. Wasserfreies Manganbromür ist wiederum durch trocknen Sauerstoff leicht zersetzbar, indem sich bei dunkler Rothgluth unter Entwickelung von Brom Manganoxyd bildet.

Die Substitutionen zwischen Sauerstoff und gasförmigem Jod verdienen eine besondere Beachtung. Denn die in der obigen Tabelle aufgeführten Zahlen sind sehr geeignet für eine Discussion der Theorie.

Aus einer Verbindung von Kalium und Natrium muss das Jod bei geeigneter Temperatur vollständig durch Sauerstoff substituirbar sein, was auch bereits durch Gay-Lussac bewiesen wurde, indem er Jod mit Kali und Natron bis zur Dunkelrothgluth erhitzte. Allein bei niedrigerer Temperatur ist, wie Vf. gezeigt hat, auch die umgekehrte Reaction möglich, denn Jodkalium absorbirt bei 400—500° Sauerstoff und giebt damit ein basisches Kaliumjodat und ein Jodjodid. Aber hierbei wirkt die complementäre Energie mit, welche bei der Reaction des Sauerstoffes auf Jodkalium unter Bildung von Kaliumjodat auftritt, eine Reaction, die bei gewöhnlicher Temperatur 44,1 Cal. für jedes Aequivalent Jod entwickelt. Diese Energie kann überdies noch an der gleichzeitigen Verdrängung einer gewissen Menge Jod durch Sauerstoff concurriren, denn sie überschreitet die Differenz zwischen der Bildungswärme des Jodkaliums und des Kaliumoxydes.

Es ist in der That leicht zu zeigen, dass ein Sauerstoffstrom, wenn man ihn über erhitztes Jodkalium leitet, eine braune Verbindung giebt, aus der sich freies Jod abscheiden lässt, obwohl diese Reaction bedeutend geringer ist als bei den eigentlichen Metalljodiden. Jodnatrium verhält sich ebenso.

Die Bildung des Jodates und der secundären Verbindungen, welche davon deriviren, ist, wie Vf. gezeigt hat, von Dissociationserscheinungen begleitet, in welchen der Sauerstoff und das Jod sich das Gleichgewicht halten. Aber wenn man diese Complication beseitigt, indem man bei einer Temperatur arbeitet, bei welcher das Jodat nicht existiren und in Folge dessen sich auch nicht bilden kann, so treten nur die von Gay-Lussac beobachteten Erscheinungen ein.

Aus den Verbindungen des Jods mit Calcium und den Erdmetallen dagegen muss den obigen Zahlen zufolge der Sauerstoff das Jod direct deplaciren, was auch durch den Versuch verificirt wird. Schmilzt man Jodcalcium in einer indifferenten Atmosphäre, lässt darin erkalten, verdrängt nachher das Gas durch trocknen Sauerstoff und erhitzt von Neuem, so entwickeln sich, sobald das Salz wieder zu schmelzen beginnt, reichliche Mengen Jod, und wenn man den Versuch hinreichend lange fortsetzt, lässt sich das Jod vollständig durch Sauerstoff verdrängen. Diese Reaction eignet sich sehr gut zu einem Vorlesungsversuche. Sie gelingt in gleicher Weise mit den wasserfreien Jodiden des Bariums, Lithiums und Strontiums, mit letzterem etwas schwieriger, was nach der Theorie vorauszusehen ist, da die Bildungswärmen seines Oxydes und Jodides bei 500° nahezu gleich sind. Nach Gay-Lussac sollen indess Kalk, Baryt und Strontian Jod absorbiren, ohne Sauerstoff zu entwickeln, natürlich unter Bildung von Jodat und in Folge einer ähnlichen Reaction, wie oben für das Jodkalium angegeben wurde. Dies ist indess wiederum ein secundärer Process, dessen Producte bei höherer Temperatur oder bei überschüssigem Sauerstoffe verschwinden.

Die directe Substitution von Jod durch Sauerstoff gelingt ferner mit Jodmagnesium, Jodzink und Jodcadmium. Trocknes Manganjodür erhitzt sich in Sauerstoff und verbrennt unter Entwickelung von Jod zu Manganoxyd. Zinn- u. Arsenjodür werden beim Erhitzen mit Sauerstoff so stark angegriffen, dass sie mit lebhafter Flamme brennen, wobei Zinnoxyd und arsenige Säure entstehen. Deville und Troost haben schon die Verbrennung des Jodaluminiums, Hautefeuille die des Titanjodürs, des Phosphorjodürs etc. beobachtet. Bei allen diesen Reactionen findet die directe Substitution des Jods durch Sauerstoff unter Entwickelung von Wärme statt, was ganz im Einklange mit der Theorie ist. Für Jodblei und Kupferjodür, wahrscheinlich auch für Wismuthjodür bleibt das thermische Zeichen der Reaction unbestimmt. Dagegen treten hier wieder Gleichgewichts- und Dissociationserscheinungen, wahrscheinlich auch die secundäre Bildung von Oxyjodiden etc., auf, und es gelingt nach Belieben das eine Element durch das andere zu deplaciren, je nach den relativen Mengen, die man zur Wirkung bringt. Werden z. B. Jodblei, Wis-

muthjodür oder Kupferjodür in einer Sauerstoffatmosphäre stark erhitzt, so entwickelt sich Jod. Dagegen hat schon Gay-Lussac im Jahre 1814 auf die umgekehrte Zersetzung der Oxyde von Blei und Wismuth durch Jod aufmerksam gemacht, wobei freier Sauerstoff entwickelt wird. Das Kupferoxydul absorbirt zuerst Jod (Gay-Lussac), ohne Sauerstoff zu entwickeln. Hierdurch erklärt sich die Zersetzung des erhitzten Kupferjodürs durch gasförmigen Sauerstoff, indem eine vorübergehende Bildung von Oxyjodür eintritt.

Für die beiden noch übrigen in der obigen Tabelle aufgeführten Metalle Quecksilber und Silber übersteigt die Bildungswärme der Jodide die der Oxyde. Dem entsprechend deplacirt auch das Jod leicht den Sauerstoff aus diesen Oxyden, während die umgekehrte Reaction bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist. Wird ein Sauerstoffstrom über geschmolzenes Jodsilber geleitet, so tritt nicht die geringste Spur von freiem Jod auf. Auch beim Jodquecksilber werden nur ganz geringe Spuren von Jod frei und zwar in Folge der Dissociation von sublimirendem Jodid.

Als Gesammtresultat ergiebt sich, dass die Reactionen der Halogene und des Sauerstoffes auf verschiedene Metalle, sowie insbesondere die reciproken Substitutionen zwischen Sauerstoff und Jod weder von dem Typus noch von den Formeln der Verbindungen, sondern ausschliesslich von den Wärmetönungen abhängen, welche bei der directen Verbindung der Metalle mit den antagonistischen Elementen auftreten: Die Kenntniss dieser Wärmetönungen genügt, um den Sinn der Reaction vorauszusagen. Vf. erinnert daran, dass er auf gleiche Weise schon früher die reciproken Substitutionen zwischen den Wasserstoffsäuren, dem Wasser, dem Schwefelwasserstoffe und dem Cyanwasserstoffe, zwischen den Halogenen und deren Wasserstoffsäuren, endlich zwischen der Schwefelsäure, der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure vorausgesagt hat.

Die Gesammtheit der hierher gehörigen Erscheinungen ist demnach durch eine einfache und klare Theorie begründet. Diese Theorie leitet die reciproken Reactionen der Verbindungen unter sich und in Bezug auf deren Elementarkörper aus der Kenntniss der Wärmetönungen ab, welche bei der Bildung der betreffenden Verbindungen auftreten, vorausgesetzt, dass man die Existenzbedingungen dieser Verbindungen in festem oder gasförmigem, in wasserfreiem oder wasserhaltigem oder in gelöstem Zustande, sowie den Grad ihrer Stabilität oder Dissociation bei jeder Temperatur und in jedem Mittel kennt. (C. r. 86. 628.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Säuren des Bieres, von Griessmayer. Es ist bekannt, dass bei der normalen Alkoholgährung ausser Kohlensäure immer auch Bernsteinsäure, etwas Essigsäure (von Pasteur nach längerem Stehen zugegeben) und eine nicht näher bekannte dritte Säure, von Pasteur nicht näher bestimmt und von Maumené „acide trigiénique" genannt, constant enthalten sind. Im normalen Biere wird diese Acidität noch durch eine weitere Säure vermehrt, die Milchsäure. Diese Säure ist von verschiedener Herkunft. Sie kommt nämlich theils aus dem Malze, in welchem sie durch den Keimungsprocess gebildet wird, theils aus der Würze, in der sie beim Maischen und auf der Kühle entsteht; schliesslich wird sie bei der Haupt- und Nachgährung (beim Lagern) gebildet. Die Bestimmung dieses Säuregemenges geschieht mittels Zehntelnormalalkali und mit den Indicatoren Lackmus, Rosolsäure oder Hämateïn. Bei der Berechnung giebt man entweder die Cubikcentimeter Normalalkali an, welche zur Neutralisirung von 100 ccm Bier erforderlich sind, oder man bestimmt alle Säure als Milchsäure, indem man die gefundenen Cubikcentimeter Normalalkali mit 0,09 (Aequivalent der Milchsäure = 90) multiplicirt. In den grossen englischen Brauereien ist letztere Bestimmungsart im Brauche, sowie auch Lackmus als Indicator. Da aber mit den verschiedenen Indicatoren auch verschiedene Resultate erzielt werden, so wäre zu erwägen, ob Lackmus beizubehalten oder das zumal für dunkle Biere brauchbarere Hämateïn vorzuziehen sei.

Es entsteht nun die praktisch wichtige Frage: Wenn alle Biere sauer sind, welches Bier ist zu sauer, beziehentlich wie viele Cubikcentimeter Normalalkali oder wie viel Milchsäureprocente sind nothwendig, um erklären zu können, das betreffende Bier ist verdorben und dessen Verleitgabe strafbar? Die Lösung dieser Frage hängt von zwei Umständen ab. Erstens muss man feststellen, welches ist die normale Acidität einer bestimmten Biergattung und zweitens mu-s das Verhältniss der Säure zum Extracte innerhalb derselben Gattung bestimmt werden.

Vf. theilt daher zuerst die Resultate vergleichender Analysen — theils aus fremder vertrauenswürdiger Quelle *(Schwackhöfer)*, theils aus seinem Laboratorium *(Hammacher)* mit, stellt dann die Relation zwischen Säure und Extract fest, um schliesslich einen annehmbaren Vorschlag formuliren zu können.

Nach früheren, im Bayerischen Bierbrauer veröffentlichten Analysen schwankt der Gehalt des bayerischen Schenkbieres an Säure zwischen 0,3 und 0,7 ccm Normalalkali = 0,027 und 0,063 p. c. Milchsäure; der Gehalt des bayerischen Lagerbieres zwischen 1,8 u. 2,6 ccm Normalalkali = 0,162 und 0,234 p. c. Milchsäure. — Der mittlere Extractgehalt einer Serie von bayerischen Schenkbieren aus der Sudcampagne 1837/38 war 4,97 p. c. mit einem Minimum von 3,9 p. c. Der mittlere Extractgehalt der Erlanger Schenkbiere vom Winter 1874/75 war nach Hilger (Repert. für Pharmac. 1876. **25.**) 4,74 p. c. (der mittlere Alkoholgehalt 3,57) mit Schwankungen von 4,27 bis 5,66 p. c. — Der mittlere Extractgehalt aller Wiener Abzugsbiere vom Jahre 1874/75 betrug 4,6 p. c. Balling) (vergl. Bayerischer Bierbr. 1877. 233).

Es folgt nunmehr eine Tabelle vergleichender Analysen. Unter Relation oder Aciditätsquotienten versteht Vf. hierbei das Verhältniss des Extractgehaltes zum Milchsäureprocentgehalte und berechnet es in folgender Weise: Ein Bier habe 6,4 p. c. Extract und 0,23 p. c. Milchsäure; also ist die Relation 6,4 : 0,23 = 100 : x, woraus x = 3,593.

Biersorten	Extract	Milchsäure	Normalalkali	Relation E : M = 100 : x
	p. c.	p. c.	ccm	
Pschorr Lagerbier	6,4	0,23	2,55	3,593
Spaten „	6,16	0,2	2,22	3,246
Pilsner Bürgerl. Bräuhaus	4,55	0,13	1,44	2,857
Weihenstephan Export	5,75	0,15	1,66	2,608
L. Ahrens, Berlin	4,67	0,169	1,18	3,618
„ pasteurisirt	4,59	0,17	1,9	3,7
Hofbräuhaus (10. Juli 1877)	5,43	0,16	1,77	2,946
Pale Ale Bass	5,99	0,13	1,44	2,17
Stout Barclay und Perkins	7,41	0,32	3,55	4,318
Salvator 1875	9,078	0,27	8	2,974
Lambic 1869	2,95	1,116	12,4	37,83
Schwechat Lager 1875	6,01	0,134	1,5	2,229
Pilsner „ „	4,82	0,178	1,97	3,697
Liesing „ „	6,04	0,15	1,66	2,483
St. Max Märzen	6,42	0,11	1,22	1,71
St. Max Abzug	4,87	0,1	1,11	2,053
Münchner Bock	7,1	0,18	2,0	2,535
Kulmbacher Export	7,38	0,16	1,77	2,535
Nürnberger „	7,05	0,17	1,9	2,411
Ale	4,81	0,31	3,44	6,444
Porter	7,43	0,34	3,77	4,576
Stout Guines	6,626	0,63	7,0	9,5
Stout Salt	—	0,378	4,2	—

Aus obiger Tabelle ergiebt sich nun, dass der mittlere Milchsäureprocentgehalt aller deutschen und österreichischen Lagerbiere = 0,164 und die mittlere Relation zwischen Extractgehalt und Milchsäuregehalt = 2,869 ist. Die höchste Relation ist 3,7 bei Ahrens in Berlin. Es zeigt sich an diesem Beispiele deutlich, dass es bei der Würdigung der Acidität hauptsächlich auf das Verhältniss der vorhandenen Säure zum Gesammtextractgehalte ankommt. Der Milchsäuregehalt des genannten Bieres = 0,17 überschreitet den mittleren Gehalt = 0,164 nur um ein Geringes; aber der Extractgehalt ist nach dem Pilsner Biere der geringste = 4,59. Es wird daher auch dieses Bier saurer schmecken als z. B. das Spatenbier mit dem höheren Säuregehalte von 0,2, dem aber auch ein höherer Extractgehalt von 6,16 p. c. entspricht. Betrachten wir nun auch noch die englischen und belgischen Biere. Der Stout von London hat fast die doppelte Acidität vom Mittel der deutschen Biere, aber die Relation mit seinem Extractgehalte = 4,318 erreicht durchaus nicht das Doppelte = 2 × 2,869 = 5,738. Nichtsdestoweniger findet in England der Stout von Dublin (Guiness) den

Vorzug, obwohl hier die Relation bis 9,5 steigt. Was das angeführte belgische Bier betrifft, so ist es absolut, und wie die Relation zeigt, auch relativ das sauerste; wir würden es nicht trinken können, jede Bierbeschau, sowie jeder Gerichtsarzt würde es für ungeniessbar erklären — die Belgier aber befinden sich wohl dabei.

Es erscheint daher pro lege ferenda nothwendig, erstens von allen fremden Bieren abzusehen und zweitens für die einheimischen nur zwei Arten zu unterscheiden: Lagerbiere und Schankbiere. Für erstere möchte die Relation 3,8 die passende sein; für letztere 1,9. Letztere Ziffer motivirt Vf. wie folgt: Ein Schankbier habe 3,8 p. c. Extract (gewiss ein Minimum) und verlange zur Neutralisation von 100 ccm 0,8 ccm Normalnatron = 0,072 p. c. Milchsäure (das Maximum); also ist hier die Relation (0,072 × 100) : 3,8 = 1,9. Alle Relationen, welche die beiden entwickelten, oder andere nach diesem Principe zu wählenden Maxima überschreiten, seien straffällig. (Polyt. Journ. **227**. 93.)

Ueber die Kohlung des Nickels durch Cämentation, von Boussingault. Das Nickel nimmt, wenn es in Kohlenpulver geglüht wird, wie das Eisen Kohlenstoff auf, erlangt aber dadurch nicht die Eigenschaft des Stahles, sich härten zu lassen. Auch gewinnt es weder an Festigkeit noch an Elasticität. Es zeigt sich überhaupt anscheinend gar nicht verändert, bewahrt seine Farbe, seine Ductilität u. seine Textur. Die Dichte betrug 8,25 gegen 8,7 bis 8,8 des reinen Nickels. (C. r. **86**. 509.)

Wiederherstellung alter unleserlich gewordener Schrift, von E. v. Bibra. Man bestreicht das Schriftstück mit Schwefelammonium, worauf die Züge deutlich hervortreten, spült das überschüssige Schwefelammonium ab und trocknet am besten zwischen öfter erneutem Filtrirpapiere. Ein anderes Mittel ist eine mässig concentrirte Lösung von Tannin, mit der man das Papier ebenso behandelt und nach dem Abspülen bei 50 bis 60° trocknet. Selbstverständlich sind beide Mittel nur für Gallustinte anwendbar. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 38.)

Ueber die Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes aus Marocco durch schmelzendes Kalihydrat, von G. Goldschmiedt. Diese pharmacognostisch von dem gewöhnlichen Ammoniakgummiharze verschiedene Drogue, von der leider nur geringe Mengen zur Verfügung standen, lieferte beim Schmelzen mit Kali, wie das schon früher in dieser Richtung von Hlasiwetz und Barth untersuchte, als Hauptproduct Resorcin, daneben aber geringe Mengen einer durch Bleizucker fällbaren Säure mit rother Eisenreaction, der, wie es scheint, die Formel $C_{10}H_{10}O_6$ zukommt und die darnach isomer mit Hemipinsäure wäre. Der Verf. knüpft daran einige Bemerkungen über die nicht stets gleichartige chemische Beschaffenheit mancher unter derselben Bezeichnung im Handel vorkommenden Harze, die er gelegentlich constatiren konnte, und erwähnt speciell, dass er aus Gummigutt bei späteren Versuchen die früher daraus erhaltene Isuvitinsäure nicht mehr gewinnen konnte. (Wien. Anz. 1878. 35.)

Technische Notizen.

Concentrirte Wasserglaslösung; nach Claus und Lowndes. (Engl. Pat.) Um das Wasserglas, welches zum Reinigen der Wäsche Verwendung findet, in eine für den Transport geeignetere Form zu bringen, wird die Lösung in flachen Pfannen unter Umrühren sorgfältig eingedampft, bis sie zu einer Gallerte wird. Diese lässt sich dann in Papier verpacken. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2245.)

Feuerlösch-Composition, nach C. Schönbock. (Engl. Pat.) 20 Thle. chlors. Kali, 10 Colophon, 50 Kalisalpeter, 50 Schwefel und 1 Mangansuperoxyd. (Ber. Chem. Ges. **10**. 2245.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 17. **Chemisches Central-Blatt.** 24. April 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Favé, Ueber die *Vibrationen des Stoffes und die Aetherwellen und deren Einfluss 1. auf das Sieden, 2. auf die photochemischen und chemischen Verbindungen.* Die Hypothesen, welche Vf. zur Erklärung zahlreicher physikalischer und chemischer Thatsachen bespricht, lassen sich folgendermaassen resumiren. 1. Die Elemente des wägbaren Stoffes vollziehen ohne Unterlass Vibrationen von ausserordentlicher Schnelligkeit und Kleinheit, welche sich der Wahrnehmung entziehen. 2. Diese Vibrationen theilen ihre Bewegung dem Aether mit und erzeugen in diesem Wellen, deren Länge proportional der Schwingungsdauer ist, welche sich ganz gleichmässig mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen. 3. Die Aetherwellen verstärken die Schwingungen derjenigen Körpermoleküle, auf welche sie fallen, sobald die Schwingungszahl beider genügend übereinstimmt. 4. Die Aetherwellen bewahren trotz ihrer vielfältigen Kreuzung ihre Individualität und ihren besonderen Einfluss; jedes Aetherelement wird nur durch die Resultante aller Kräfte, die in dem betreffenden Momente an dem betreffenden Punkte wirksam sind, in Bewegung versetzt. 5. Die Aetherwellen erzeugen je nach ihrer Länge und Intensität sowie nach dem Vibrationssystem des Körpers, auf welchen sie treffen, entweder Licht- oder Wärmeeffecte. (C. r. **86**. 560. 640.)

L. Meyer, Ueber *Transpiration von Dämpfen.* Der Apparat des Vfs. besteht aus einem Kolben, in welchem die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, mit deren Dämpfen die Versuche anzustellen sind. Im Halse des Kolbens steckt aufrecht eine etwa 0,3 mm weite und mehr als 1 m lange, aber zu einer höchst gleichförmigen cylindrischen Spirale von nur 10 cm Länge aufgerollte Capillarröhre, durch welche der Dampf strömen soll. Dieselbe mündet mit ihrem oberen Ende frei im Halse des Kolbens, während das untere die Wand desselben eingeschmolzen durchsetzt und in ein System luftleer gepumpter Röhren mündet, in welchen der Dampf durch Abkühlung verdichtet und das Volumen der entstandenen Flüssigkeit in regelmässigen Zeitintervallen gemessen wird. Der Druck im evacuirten Theile des Apparates wird ebenfalls von Zeit zu Zeit an einem Manometer gemessen; ebenso die Temperatur an einem im Strome des Kühlwassers angebrachten Thermometer. Durch Aenderung dieser Temperatur lässt sich auch der Druck im abgekühlten und ausgepumpten Theile des Apparates, d. i. die Spannung des über der verdichteten Flüssigkeit stehenden Dampfes innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren. Die Beobachtung beginnt, sobald beide durch die Capillare verbundenen Theile des Apparates, sowohl der erhitzte wie der abgekühlte vollkommen luftleer sind und nur noch die zu untersuchende Substanz in tropfbarer und gasförmiger Gestalt enthalten. Sie kann so lange fortgesetzt werden, als Flüssigkeit im Kolben bleibt, und bis das Maassgefäss der Vorlage mit transpirirter Flüssigkeit gefüllt ist. Gemessen wird das in der Zeiteinheit transpirirende Volumen, aus dem das Gewicht nach Bestimmung der Dichte berechnet werden kann.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die Transpiration der Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur denselben Gesetzen gehorche wie die der Gase. Dies musste zweifelhaft erscheinen, weil die Gültigkeit jener Gesetze voraussetzt, dass die untersuchte Substanz dem Boyle'schen (Mariotte'schen) Gesetze folge, was für Dämpfe nicht

ohne Weiteres anzunehmen ist, und ferner, weil der Druck eines gesättigten Dampfes nicht ohne Aenderung der Temperatur verändert werden kann, mit dieser aber auch der Reibungscoëfficient, durch welchen die Transpirationsgeschwindigkeit bestimmt wird, veränderlich ist. Zur Entscheidung dieser Frage waren zunächst Beobachtungen mit einer möglichst reinen und unveränderlichen Substanz anzustellen, in welchen Druck und Temperatur innerhalb möglichst weiter Grenzen variirt werden konnten.

Vf. wählte zu diesem Zwecke das Benzol als leicht zu reinigende, sehr beständige weder zu schwer noch zu leicht flüchtige Substanz. Dasselbe war in nahezu reinem Zustande von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen und wurde durch wiederholte Krystallisation, Behandeln mit Natrium und fractionirte Destillation weiter gereinigt. Das constant siedende Product wurde in zwei Portionen aufgefangen, die bei der Transpiration völlig gleiche Ergebnisse lieferten. Die bei verschiedenem Drucke angestellten Beobachtungen zeigten bald, dass die für Gase geltenden Gesetze sich nicht ohne Weiteres auf gesättigte Dämpfe übertragen liessen. Da Vf. indessen das für diese geltende Gesetz nicht sogleich aufzufinden vermochte, so wurden die Beobachtungen vielfach wiederholt und variirt, so dass ihrer mehr als dreissig Reihen allein mit Benzol angestellt worden sind. Durch Probiren verschiedener den für Gase geltenden ähnlicher Formeln ist Vf. zunächst auf rein empirischem Wege zu einem Ausdrucke für die Abhängigkeit der Transpirationsgeschwindigkeit vom Drucke gelangt, welcher mehr zu sein scheint als eine einfache Interpolationsformel, da er nicht nur in sehr einfacher Weise die Beobachtungen sehr getreu wiedergiebt, sondern voraussichtlich auch durch die kinetische Theorie des Gaszustandes seine Begründung finden wird.

Für Gase gilt für das in der Zeit t transpirirende, beim Drucke p gemessene Volumen V die Gleichung:

$$V = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{p},$$

wo C eine nur von den Dimensionen der Capillarröhre abhängige Constante, p_o den Druck am oberen, dem Einströmungsende der Capillare, p_u den am unteren, dem Ausströmungsende derselben herrschenden Druck und endlich η den Reibungscoëfficienten bezeichnet. Da $V.p$ das Maass der transpirirten Masse Q ist, so hat man für diese die Beziehung:

$$Q = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot (p_o^2 - p_u^2),$$

welche aussagt, dass die in gleichen Zeiten transpirirten Quantitäten, ceteris paribus, proportional der Differenz der Quadrate des Druckes am oberen und unteren Ende der Capillare sind, die Transpirationszeiten gleicher Quantitäten sind also jener Differenz umgekehrt proportional.

Versucht man diese Formel auf das unter den angegebenen Verhältnissen transpirirte Benzol anzuwenden, so findet man, dass für gleiche Q das Product $t(p_o^2 - p_u^2)$ mit wachsendem p_o zunimmt, und zwar im Verhältnisse der Quadratwurzel aus p_o, so dass für gleiche transpirirte Quantitäten Q die Grösse:

$$t \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}} = \text{const.}$$

ist, d. h. unabhängig vom Drucke und damit auch von der Temperatur und nur abhängig von den Dimensionen des Capillarrohres und der Natur des transpirirenden Dampfes. Bei Benutzung eines und desselben Apparates ist sie ein Maass für die Vergleichung der Transpirationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe und damit auch ein Maass für die Dimensionen ihrer Theilchen. Aus der Constanz obiger Grösse geht ferner hervor, dass der Reibungscoëfficient η des gesättigten Benzoldampfes (und voraussichtlich aller gesättigten Dämpfe) der Quadratwurzel aus der Spannung des Dampfes proportional ist.

Bezeichnet man mit T die Zeit, in welcher das in Grammen gewogene Moleculargewicht M transpirirt, so hat man für $Q = M$ und $t = T$:

$$M = C \cdot T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}} \text{ und } T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_o}}{p_o^2 - p_u^2}.$$

Die nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht der Ergebnisse der Versuche, aus welchen die angegebenen Schlüsse gezogen wurden. Die erste Spalte giebt die Nummer der Beobachtung. Die hier fehlenden sechs Nummern bezeichnen solche Versuche, in denen entweder die Dauer der Beobachtung zu kurz oder Druck und Temperatur zu wenig constant waren, um ein zuverlässiges Ergebniss zu liefern. Die zweite Spalte zeigt die nach der Grösse geordneten Werthe von T, also die Anzahl der Minuten, in welchen das in Grammen gewogene Moleculargewicht $M = C_6H_6 = 77{,}82$ (C = 11,97; H = 1) transpirirt

Die dritte Spalte giebt den Druck p_o oberhalb, die vierte den unterhalb der Capillare herrschenden, p_u, in Metern Quecksilber von 0° C.; die fünfte endlich die für $T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$ erhaltenen Werthe.

No. der Beob.	T in Minuten	p_o in Metern	p_u in Metern	$T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$
23	873	0,760	0,075	573
24	884	·760	115	572
19	887	756	71	578
11	905	745	51	579
32	910	742	72	576
33	913	740	89	573
31	918	737	82	574
5	920	737	81	575
20	923	734	57	577
13	924	731	59	574
1	925	734	57	578
12	926	731	61	575
21	927	731	74	574
6	931	736	108	575
30	932	729	58	577
22	932	731	100	572
17	942	721	53	574
29	943	721	56	574
14	951	735	160	571
16	959	720	104	574
15	967	721	126	573
28	969	708	53	574
9	973	742	210	572
27	985	699	51	573
25	989	699	64	573
18	997	724	193	571
26	1022	699	142	573
				im Mittel 574

Die grössten Abweichungen vom Mittel, welche die in der fünften Spalte verzeichneten Zahlen zeigen, betragen kaum ein Procent ihres Werthes. Sie entsprechen, da die transpirirten Quantitäten nur zwischen 5 und 50 ccm Flüssigkeit betrugen, höchstens wenigen Zehnteln, in den meisten Beobachtungen nur einigen Hunderttheilen eines Cubikcentimeters, fallen also in die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler. Es darf also die Grösse $\frac{T \cdot (p_o^2 - p_u^2)}{\sqrt{p_o}}$ als wirklich constant betrachtet werden.

Diese Grösse hat auch eine einfache physikalische Bedeutung; sie stellt die Zeit in Minuten dar, deren das Moleculargewicht bedarf, um unter dem Drucke $p_o = 1$ m in einem absolut luftleeren Raum (in dem $p_u = 0$) zu transpiriren. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die nur bis zum Drucke $p_o = 0{,}76$ m experimentell verfolgte Gesetzmässigkeit auch über diese Grenze hinaus Geltung behalte. (Ber. Chem. Ges. **11**. 206.)

Meyerstein, Bemerkung über die Mittheilung von H. Herwig über die sog. *Unipolarität* etc. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 310.)

A. Wiedemann, Ueber die *altägyptische Waage*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 320.)

2. Allgemeine Chemie.

Dr. R., *Vertrauliches Schreiben* an Prof. Kolbe. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 467.)

H. Kolbe, *Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben* des Dr. R. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 157.)

H. Kolbe, *Kritik der Rectoratsrede von* Aug. Kekulé: *„über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“*. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 159.)

W. Ostwald, *Volumchemische Studien.* Forts. von 1877. 25. 42. II. Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Säuren. III. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die relative Affinität (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **2**. 429. 671.)

W. Ostwald, *Volumchemische Studien.* I. Ueber die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft. (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 385.)

3. Anorganische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration.* Vf. berechnet aus seinen Beobachtungen folgende Tabelle:

p. c. SO_4H_2	Siedepunkt	p. c. SO_4H_2	Siedepunkt	p. c. SO_4H_2	Siedepunkt	p. c. SO_4H_2	Siedepunkt
5	101°	45	118,5°	70	170°	86	238,5°
10	102	50	124	72	174,5°	88	251,5
15	103,5°	53	128,5	74	180,5	90	262,5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106,5	*60	141,5	78	199	92	274,5
30	108	*62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	218,5	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295

(Ber. Chem. Ges. **11**. 370.)

D. Tommasi, *Verhalten der Chlorate von Kupfer, Blei, Natrium und Barium gegen Reductionsmittel.* Verdünnte Lösungen dieser Salze werden durch Natriumamalgam nicht reducirt, wohl aber tritt vollständige Reduction durch Zink und Schwefelsäure ein; Zink allein bewirkt nur eine theilweise. Kupferchlorat wird auch durch Cadmium, Aluminium und Eisen theilweise reducirt; Bleichlorat nur durch Aluminium, Quecksilberchlorat weder durch Zink oder Natriumamalgam noch durch Zinn, Aluminium oder Kupfer. Auf freie Chlorsäure wirkt Natriumamalgam nicht reducirend, Zink und Schwefelsäure bringen dagegen vollständige Reduction hervor; mit Zink allein betrug der reducirte Antheil nach 100stündiger Einwirkung etwa 14 p. c. (Ist. lombardo [2] **10**; Ber. Chem. Ges. **11**. 345.)

Isambert, *Dissociation des Chlorhydrates.* Das Chlor bildet unterhalb 8° mit dem Wasser ein Hydrat, welches sich oberhalb dieser Temperatur langsam zersetzt. In einer geschlossenen starkwandigen Röhre kann man es selbst im Sommer aufbewahren. Ein Theil zersetzt sich, ein anderer scheint sich aufzulösen, ein dritter bleibt unverändert und bildet mehr oder weniger grosse Krystalle an der Röhrenwand. Um die Dissociationsspannung dieser Verbindung zu messen, wurde dieselbe in einem Kolben in einer mehr oder weniger grossen Menge Wasser suspendirt und der Hals des Kolbens mit einer zwei Mal rechtwinkelig gebogenen Röhre verbunden, deren zweiter bis 90 cm langer Schenkel senkrecht nach unten ging. Das offene Ende des letzteren wurde zuerst in Schwefelsäure getaucht, dann der Kolben so lange erhitzt, bis alle Luft durch Chlor entfernt war, und endlich die Röhre in Quecksilber getaucht. Das Quecksilber muss mit etwas Schwefelsäure bedeckt sein, damit seine Oberfläche nicht mit dem Chlor in Berührung kommt. Die Flasche wurde in ein Gefäss mit Wasser getaucht und bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen gelassen. Man begnügte sich mit den Temperaturschwankungen während der Nacht und des Tages. Folgendes sind die Resultate der Beobachtungen:

Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
0°	230 mm	6,6°	571 mm	10,1°	832 mm
3,3	375	7,2	595	11	950
3,6	400	7,6	644	11,5	1015
5	481	8	671	11,7	1032
5,7	530	9,1	776	12,9	1245
5,9	545	9,5	790	14,5	1400

Die Zersetzung des Chlorhydrates bei 9° erklärt sich daraus, dass die Spannung bei dieser Temperatur etwa eine Atmosphäre beträgt, doch kann es sich auch bei höherem Drucke bilden. Sobald man nämlich den Ballon abkühlt, sieht man sogleich auf den Wänden des-

selben Krystalle von festem Hydrat entstehen, selbst bei 13 oder 14°. Der Faraday'sche Apparat zur Verdichtung der Gase gestattet diese Stabilität des Chlorhydrates unter Druck zu demonstriren: Erwärmt man den einen Schenkel dieser Röhre auf 24° und kühlt den anderen auf 7° ab, so condensirt sich in letzterem flüssiges Chlor, aber eine beträchtliche Menge Hydrat bleibt unzersetzt und es genügt eine Temperaturerniedrigung um 1°, damit an den Wänden und auch auf der Oberfläche des Wassers Krystalle von Hydrat auftreten. Dieselben sind also bei 23° beständig, allerdings bei einem Drucke von etwa 4 Atmosphären. Diese Versuche erklären auch die Erscheinungen, welche man bei der Lösung des Chlors in Wasser beobachtet. Unterhalb 9° löst sich nun Hydrat. Oberhalb dieser Temperatur und bei gewöhnlichem Drucke dagegen nur Chlor; leitet man in letzterem Falle einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, so lässt sich alles Chlor vertreiben, genau so, wie sich ein durch Wasser absorbirtes und nicht chemisch darin gebundenes Gas verhält. (C. r. 86. 481.)

H. Debray, Ueber ein *neues Oxydationsproduct des Bleies* und einige *Dissociationserscheinungen*. Die Mennige wird bekanntlich dargestellt, indem man gelbes Bleioxyd (Massicot, im Zustande feiner Vertheilung längere Zeit hindurch an der Luft auf etwa 500° erwärmt. Hierbei kann das Massicot 2,3 p. c. seines Gewichtes an Sauerstoff fixiren und verwandelt sich dabei in ein Oxyd von der Formel Pb_3O_4; aber in den käuflichen Producten findet sich immer eine gewisse Quantität Massicot, welche dieser Oxydation entgangen ist, was sich leicht durch das Mikroskop oder noch besser dadurch constatiren lässt, dass man solche unreine Mennige mit einer conc. Lösung von Kali oder essigsaurem Blei behandelt, worin das Massicot löslich ist. Diese Thatsachen sind schon im J. 1832 durch Dumas festgestellt worden. Derselbe hat überdies gezeigt, dass die Mennige als eine Verbindung von Bleioxyd und Bleisuperoxyd $Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$ aufgefasst werden kann, weil sie durch schwache, in unlösliches Superoxyd und in Oxyd, welches sich mit der Säure zu einem Salze verbindet, gespaltet werden kann. Diese Ansicht hat später durch die Untersuchungen Fremy's über die Metallsäuren eine Stütze gewonnen, indem sich zeigte, dass das Bleisuperoxyd sich wie eine Säure verhält und mit Alkalien krystallisirbare Salze giebt. Berzelius ist vielleicht der einzige Chemiker, der sich dieser Ansicht nicht angeschlossen hat. Nach ihm entsteht die Mennige durch Verbindung eines Bleisesquioxydes mit dem Oxyde desselben Metalles, ähnlich wie das Magneteisen. Er hoffte dieses unbekannte Bleisesquioxyd durch vorsichtige Einwirkung verdünnter Essigsäure auf Mennige isoliren zu können, und obgleich dies nicht gelang, so blieb er doch bei seiner Ansicht stehen, zu deren Stütze er sich auf einen Versuch von Wiskelblech bezog, nach welchem man das Bleisesquioxyd erhalten soll, wenn man eine Lösung von Bleioxyd in Kali der oxydirenden Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen unterwirft. Allein hierbei erhält man immer zuletzt Bleisuperoxyd, ohne dass ein bestimmtes intermediäres Product isolirt werden könnte. Das vermeintliche Sesquioxyd ist nichts Anderes als ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen aus Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Es existirt indess doch ein Bleisesquioxyd oder vielmehr eine Verbindung von Bleisäure u. Bleioxyd zu gleichen Aequivalenten, welche dem krystallisirten bleisauren Kali KO,PbO_2 + aq (Fremy) entspricht und sich den Säuren gegenüber wie ein wirkliches Salz verhält. Dasselbe entsteht unter eigenthümlichen Bedingungen, auf deren Mittheilung Vf. näher eingeht, weil sich daran ein gewisses Interesse für die *Theorie der Dissociation* knüpft.

Wenn man Bleisuperoxyd auf 440° erhitzt, so tritt eine lebhafte Sauerstoffentwickelung ein, welche allmälig langsamer wird. Nach 4- oder 5stündigem Erhitzen hat dieselbe fast aufgehört u. in diesem Momente ist das Bleisuperoxyd vollständig in Mennige Pb_3O_4 umgewandelt. Bei der Oxydation des Massicot an freier Luft oder in Sauerstoff und unter Druck bei einer Temperatur von 440° oder höher kann daher kein höheres Oxyd als Mennige entstehen, weil jedes derartige Oxyd bei der genannten Temperatur nach dem obigen Versuche eine höhere Dissociationsspannung hat als 760 mm. Erhitzt man das Bleisuperoxyd nur auf 350°, so tritt ebenfalls rasch Zersetzung ein, doch nimmt dieselbe sehr bald an Lebhaftigkeit ab und zuletzt bleibt eine Verbindung übrig, welche genau die Zusammensetzung des Bleisesquioxydes oder, besser gesagt, des neutralen bleisauren Bleioxydes, PbO,PbO_2, hat. Dieselbe bildet ein grünlich braunes Pulver und steht in ihrem Verhalten wie in ihrer Zusammensetzung in der Mitte zwischen Mennige und Bleisuperoxyd. Umgekehrt entsteht auch dasselbe Product, wenn man einen Sauerstoff- oder Luftstrom von Atmosphärendruck über Bleioxyd oder besser noch über kohlensaures Bleioxyd, welches auf 350° erhitzt ist, leitet. Wenn diese Verbindung des Bleies bis jetzt von den Chemikern noch nicht beobachtet worden ist, so hat dies jedenfalls nur darin seinen Grund, dass man immer nur bei Temperaturen über 350° gearbeitet hat, weil die Umwandlung des Massicot oder des Bleiweisses dann rascher von Statten geht. In der That ist die Oxydation der genannten Substanzen bei 350° äusserst langsam; auch ist die Umwandlung in Sesquioxyd niemals vollständig, mag man von Bleioxyd oder Bleiweiss ausgehen. Nach 7stündigem Erhitzen sind nur etwa $^4/_5$ oxydirt. Setzt man die Erhitzung noch länger fort, so nimmt der Sauerstoffgehalt nicht etwa zu, sondern schliesslich reducirt wieder Mennige.

Das *Bleisesquioxyd* zersetzt sich nicht, wie andere directe Verbindungen, z. B. kohlen-

saurer Kalk, durch den Einfluss der Wärme. Werden letztere in einem geschlossenen Raume bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher die Zersetzung beginnt, so hört diese auf, sobald das entwickelte Gas in dem Raume eine bestimmte Spannung angenommen hat. Dies erklärt sich leicht dadurch, dass der feste und der gasförmige Körper, welche durch die Wärme getrennt sind, sich von Neuem zu verbinden streben, und sobald die Spannung des Gases hinreichend gross geworden ist, hält sie der zersetzenden Einwirkung der Wärme das Gleichgewicht und begrenzt diese. Das Bleisesquioxyd aber spaltet sich in Sauerstoff und in Mennige, welche, wenigstens unter den oben angegebenen Bedingungen, unfähig ist, sich von Neuem zu oxydiren. Das Sesquioxyd verhält sich daher beim Erhitzen wie das kohlensaure Blei oder irgend eine andere indirecte Verbindung, d. h. es kann in Elemente zerlegt werden, welche sich unter keinerlei Druck- und Temperaturbedingung wieder miteinander vereinigen lassen. Werden solche Körper so weit erhitzt, dass die Trennung in die betreffenden Elemente beginnt, so schreitet die Spaltung bis zum Ende fort, wenn man die Bedingungen dafür lange genug aufrecht erhält. Die Schnelligkeit der Zersetzung steigt mit der Temperatur, aber niemals tritt eine durch die Spannung des Gases bedingte Grenze ein. Man kann daher nicht sagen, dass sich jede directe Verbindung bei einer bestimmten Temperatur nur bis zu einer gewissen Grenze zersetzt. Dies würde nur dann eintreten können, wenn die durch die Wärme getrennten Elemente miteinander wieder verbindungsfähig sind; allerdings entspricht die Mehrzahl der directen Verbindungen dieser Bedingung, aber in gewissen Fällen kann der Einfluss der Wärme den Zustand des Körpers modificiren und ihn dadurch unfähig machen Verbindungen einzugehen, welche er zu bilden im Stande ist, wenn er sich unter abweichenden Bedingungen befindet. Mit dieser Einschränkung ist es immer leicht, die Art der Zersetzung vorauszusagen, die eine Verbindung erleiden wird, wenn sie sich in einen festen Körper und ein Gas spaltet. Die Zersetzung des kohlensauren Kalkes z. B. ist immer begrenzt, wenigstens für Temperaturen, bei welchen die Kohlens. selbst nicht zersetzt wird, denn der reine Kalk, so stark er auch erhitzt werden mag, bewahrt doch immer seine Fähigkeit, sich mit Kohlensäure zu verbinden. Die Zersetzung des Magnesiumhydrates dagegen kann begrenzt und unbegrenzt sein, je nach der Temperatur, bei welcher sie erfolgt. Bei niedriger Temperatur bewahrt die Magnesia ihr Vermögen, sich wieder mit Wasser zu verbinden, und sie ist dann mit dem kohlensauren Kalk vergleichbar. Bei einer hohen Temperatur aber verliert sie jenes Vermögen und das Hydrat ist deshalb mit dem Carbonat oder dem Sesquioxyd des Bleies zu vergleichen: keine noch so hohe Dampfspannung ist in diesem Falle im Stande, die Zersetzung zu begrenzen. (C. r. **86**. 513.)

4. Organische Chemie.

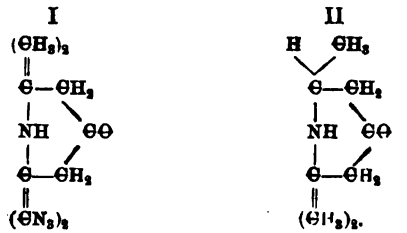
Flawitzky und **Krilleff**, *Oxydation des Isopropylacetylens*. Dasselbe giebt mit Chromsäuremischung Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure; mit Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew. geht es in Methylisopropylketon und hochsiedende Producte über, deren Natur noch nicht festgestellt ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 2240.)

Flawitzky, *Spaltung des Isopropyläthylglykols*. Das Isopropyläthylglykol verliert unter dem Einflusse von $ZnCl_2$ oder P_2O_5 1 Mol. Wasser und giebt Valeral und Methylisopropylketon. Das Trimethyläthylglykol (Siedep. 178—179°) geht unter dem Einflusse von P_2O_5 in Methylisopropylketon über und wird durch Chromsäuremischung in Aceton und Essigsäure oxydirt. Hieraus schliesst Vf., dass die primär-secundären Glykole unter denselben Umständen durch Wasserabgabe in Ketone u. Aldehyde umgewandelt werden. Die alleinige Bildung von Aldehyden findet nur bei primär-tertiären Glykolen statt, wo die Bildung von Ketonen unmöglich ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 2240.)

W. Winogradow, Ueber die *Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl und Zinkäthyl*. (Ann. Chem. **191**. 125; C.-Bl. 1877. 309.)

W. Heintz, Ueber die *Ursache der Entstehung des Vinyldiacetonamins*. Neuere Versuche, welche Vf. zur Erörterung der früher (1877. 821) unaufgeklärt gebliebenen Ursache der Entstehung des Vinyldiacetonamins angestellt hat, haben ergeben, dass das oxalsaure Salz der Base ein Product der Einwirkung von Aldehyd auf oxals. Diacetonamin ist. Die Vermuthung liegt nahe, dass das Vinyldiacetonamin zu dem Triacetonamin in inniger Beziehung steht, dass es sich zu diesem verhält wie Aldehyd zu Aceton, d. h. dass es daraus durch Ersatz einer Methylgruppe durch Wasserstoff entstanden gedacht werden kann. Während durch Kochen von Diacetonamin mit Aceton Triacetonamin entsteht, bildet sich beim Kochen von saurem oxalsauren Diacetonamin mit Aldehyd und Alkohol, welcher letztere nur als Lösungsmittel dient, das oxalsaure Salz des Vinyldiacetonamins, welches sich von dem Triacetonamin nur dadurch unterscheidet, dass es nicht drei, sondern nur zwei Acetonreste, statt des dritten aber einen Aldehydrest enthielt. Da das Aceton als erstes Homologes des Aldehydes aufgefasst werden kann, so ist hiernach höchst wahrscheinlich, dass das Triacetonamin das erste Homologe des Vinyldiacetonamins ist.

Wenn also nach den bisherigen Untersuchungen die wahrscheinlichste Structurformel des Triacetonamins I ist, so ist die wahrscheinlichste des Vinyldiacetonamins II.



Bestätigt sich diese Vermuthung, so dürfte es zweckmässig sein, den Namen des letzteren gegen *Aldehydodiacetonamin* zu vertauschen. (Ann. Chem. **191.** 122.)

H. Limpricht, Ueber *gebromte Sulphobenzolsäuren.* (Ann. Chem. **191.** 175.)

A. Langfurth, Ueber die *Bromderivate der Metamidosulphobenzolsäure.* (Ann. Chem. 191. 176.)

R. Bässmann, Ueber die *Sulphosäure des symmetrischen Tribrombenzols* und ihre Abkömmlinge. (Ann. Chem. **191.** 206.)

Rud. Benedikt, Ueber das *Mononitrobrenzkatechin.* Brenzkatechin mit salpetrigs. Kali u. verdünnter Schwefelsäure behandelt geht in das Nitroderivat, $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$, über, welches kleine, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer lösliche Nadeln bildet, bei 157° schmilzt und sich bei weiterem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Kalilauge mit prächtigster Purpurfarbe auf, eine Reaction, die so empfindlich ist, dass das Mononitrobrenzkatechin einen vortrefflichen Indicator für Titrirungen abgiebt. Das Barytsalz krystallisirt mit $3H_2O$. *Monoamidobrenzkatechin* entsteht durch Reduction des vorigen mittels Zinn und Salzsäure. (Ber. Chem. Ges. 11. 362.)

H. Kupferberg, Beitrag *zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren.* Verhalten der Alkalisalze der Paraoxybenzoësäure und der Oxybenzoësäure beim Erhitzen. Phenol aus den Alkalisalzen der Oxybenzoësäuren. Verhalten einiger Salze der Oxybenzolsäuren mit organischen Basen (Tetraäthylammonium, Triäthylphenylammonium, Methylamin und Anilin) beim Erhitzen. Ueber Salicylsäure-, Oxybenzoësäure- und Paraoxybenzoësäureanilid. — Aus diesen Versuchen hat sich von Neuem die grosse Verschiedenheit zwischen Oxybenzoësäure einerseits und Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure andererseits, welche letztere in vielen Beziehungen einander ähnlich sind, herausgestellt. Die neutralen paraoxybenzoësauren Alkalien zerfallen bei 240—250° ebenso glatt in basische Salze, Phenol und Kohlensäure, wie die entsprechenden Salicylsäureverbindungen bei 220 bis 240°. Wie die Salicylsäure durch Erhitzen ihres neutralen Kalisalzes vollständig in Paraoxybenzoësäure übergeführt werden kann, so lässt sich die letztere durch Erhitzen ihres Natronsalzes zum grössten Theile in Salicylsäure umwandeln. Die Bildung der Salicylsäure aus paraoxybenzoësaurem Kali geschieht in Folge eines complicirteren, noch unaufgeklärten Processes, unter Mitwirkung von Kohlensäure. Oxybenzoësäure konnte nicht in eine ihrer Isomeren übergeführt werden; eben so wenig gelang es, die Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure in Oxybenzoësäure umzuwandeln. Die basischen Salze der Oxybenzoësäure lassen sich, im Gegensatze zu den entsprechenden Verbindungen der beiden isomeren Säuren, nicht durch Erhitzen der neutralen Salze, sondern nur auf nassem Wege darstellen. Die Paraoxybenzoësäure kann durch Erhitzen ihrer basischen Alkalisalze im Kohlensäurestrome in dieselben mehrbasischen Säuren übergeführt werden, welche aus Salicylsäure entstehen, wogegen die Oxybenzoësäure durch Aufnahme von Kohlensäure keine mehrbasischen Säuren zu bilden vermag. Die Salze der drei Oxybenzoësäuren mit den organischen Ammoniumbasen (Tetraäthylammonium und Triäthylphenylummonium) stimmen in ihrem Verhalten bei höherer Temperatur überein, mit Ausnnhme des paraoxybenzoësauren Tetraäthylammoniums. Die drei neutralen oxybenzoësauren Salze dieser Basen liefern beim Erhitzen die Aethyläther der Säuren neben einer tertiären Ammoniakbase (Triäthylamin, Diäthylanilin). Das paraoxybenzoësaure Tetraäthylammonium erleidet merkwürdiger Weise eine tiefer gehende Zersetzung: es zerfällt theilweise in Phenetol, Triäthylamin und Kohlensäure. Die Anilide der drei Oxybenzoësäuren entstehen aus den Anilinsalzen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel. Sie bilden schön krystallisirende, äusserst beständige Verbindungen, welche sich mit kaustischen Alkalien zu leicht löslichen Salzen vereinigen. (J. pr. Chem. [N. F.] **16.** 424.)

P. Freda, Ueber die *Glykosidnatur des Tannins und über ein krystallinisches Product durch Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure.* (Gazz. Chim. **8.** 9; Ber. Chem. Ges. 11. 346.)

L. Wenghöffer, Ueber das *Verhalten von Sulphurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin und Anilide.* (J. pr. Chem. [N. F.] **16**. 448; C.-Bl. 1877. 311.)

J. Kachler, Studien über die *Verbindungen aus der Camphergruppe.* 5. Abh. Forts. v. 1878. 712. (Ann. Chem. **191**. 143; C.-Bl. 1877. 565.)

C. Gaehtgens, Zur Kenntniss der *Zersetzungsproducte des Leimes.* (Ztschr. f. physiol. Chem. **1**. 299.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Edw. G. Geoghegan, Ueber die *anorganischen Gehirnsalze, nebst einer Bestimmung des Nucleïns im Gehirne.* Das Gehirn wurde mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei zerrieben und dann in 8 procent. Alkohol gebracht. Nach 48 Stunden wurde der Alkohol abfiltrirt und durch eine frische Portion ersetzt und dies Verfahren 4 oder 5 Mal wiederholt. Das gesammte, so erhaltene Extract wurde dann bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft und nachher mit Aether behandelt, bis der abgegossene Aether keinen Rückstand mehr gab. Nachdem die Gehirnsubstanz vollständig mit kaltem Alkohol ausgezogen war, wurde der ungelöste Rückstand in Aether gebracht und derselbe erneuert, so lange er noch etwas aufnahm. Nach dem Behandeln mit Aether wurde die Substanz weiter mit mehreren Portionen 90 procent. Alkohol bei einer Temperatur von 75° auf dem Wasserbade digerirt und zwar mit jeder Portion ungefähr 2 Stunden, und die Flüssigkeit jedes Mal heiss abfiltrirt. Hiernach wurde mit destillirtem Wasser extrahirt, in der Regel mit drei Portionen, das Wasserextract gesammelt, eingedampft und zu dem mit Aether behandelten Alkoholextracte hinzugefügt. Das Gehirn wurde dann weiter mit dreiprocent. Salzsäure behandelt. Dies letzte Verfahren wurde nur bei der ersten (nicht mitgetheilten) Analyse angewandt; es war hauptsächlich auf die Bestimmung der freien, an Nucleïn nicht gebundenen Phosphorsäure gerichtet, die sich aber in diesem Extracte nicht vorfand. Endlich wurde die jetzt übrig bleibende Substanz mit ungefähr 20 g ganz reinem kohlensauren Baryt innig gemischt und in einem Platintiegel verbrannt. In dem kalten Alkohol lösten sich fast alle die in der Folge zu beschreibenden Salze, das Wasserextract dagegen enthielt nur sehr geringe Mengen davon. Durch Aether wurde Lecithin und Cholesterin fast gänzlich entfernt. Das heisse Extrahiren mit Alkohol hatte hauptsächlich den Zweck, zu einer anderen Untersuchung eine Quantität Cerebrin zu gewinnen, trug aber dazu bei, dass es die letzten dem Cerebrin anhaftenden Spuren Lecithin mit entfernte. Beim Verbrennen wurde dann die Phosphorsäure, die in dem vorhandenen Nucleïn enthalten war, befreit und gleich an das Barium gebunden. Sonst waren in der Asche nur Calcium, Magnesium und phosphorsaures Eisen vorhanden. Jetzt wurde das gesammte Wasser- und Alkoholextract in einer Platinschale bei nicht zu starker Hitze verascht und die Asche mit Wasser ausgezogen, etwaige ungelöst bleibende Substanzen wurden dem Theile der letzten Asche, der keine Phosphorsäure enthielt, zugefügt. Die Lösung der Asche des Alkohol- und Wasserextractes reagirte stark alkalisch und enthielt gebundene Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kalium und Natrium. Sie wurde auf 250 ccm mit Wasser verdünnt und in 2 Portionen von 100 und 150 ccm getheilt. Die erste Portion wurde zur Bestimmung von Chlor und Phosphorsäure angewendet und die zweite, um die Kohlensäure, Schwefelsäure und Alkalien zu bestimmen. Die Gewichte von Chlor und Phosphorsäure wurden in der gewöhnlichen Weise durch salpetersaures Silber und Magnesiamischung ermittelt. Die Kohlensäure wurde nach der Methode von Hoppe-Seyler (Handb. der phys. Chem. 4. Aufl. 295—97) bestimmt. Schwefelsäure liess sich natürlich als schwefels. Baryt ermitteln. Dann wurde die Flüssigkeit mit Baryt neutralisirt und nach der bekannten Methode mit kohlens. Ammoniak die Alkalien als Chlormetalle bestimmt, die Menge des Chlorkaliums durch Platinchlorid gefunden und das Natrium durch Abziehen dieses Gewichtes von der Summe der Chloralkalimetalle ermittelt. Die Phosphorsäure in der Asche von Gehirnsubstanz wird durch Schwefelsäure von Barium losgetrennt und der Niederschlag vom schwefelsauren Barium abfiltrirt. Das schwefelsäurehaltige Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und der entstehende Niederschlag, der Calcium, Magnesium und phosphorsaures Eisen enthält, zu dem auch die unlöslichen Theile der Asche des Alkohol- und Wasserextractes gehören, abfiltrirt. Das Filtrat enthält nur Phosphorsäure, die durch Magnesia-Mischung ausgefällt wird, und aus dem Gewichte dieser ergiebt sich das Nucleïn, das nach der von Miescher (Verhandl. d. naturf. Ges. Basel VI. 1. Heft 138) aufgestellten Formel berechnet ist. Der mit dem Neutralisiren entstehende Niederschlag, zu dem auch die unlöslichen Theile der Asche des Wasser- und Alkoholextractes gehören, wurde in Salzsäure aufgelöst, die Lösung neutralisirt und dann mit Essigsäure behandelt. In der Essigsäure bleibt nur phosphors. Eisen ungelöst und dieses wurde dann abfiltrirt und gewogen. Im Filtrate wurden Kalk u. Magnesia bestimmt. Nach dieser Methode hat Vf. bei vier Analysen Resultate erhalten, welche sich auf 1000 g Gehirnsubstanz zu folgenden Salzen berechnen:

	I	II	III	IV
SO_4K_2	0,411	0,184	0,246	0,218
KCl	2,524	0,904	2,776	2,038
HK_2PO_4	0,266	0,052	0,472	0,534
$Ca_3(PO_4)_2$	0,013	0,052	0,036	0,056
$MgHPO_4$	0,084	0,340	0,300	0,360
HNa_2PO_4	1,752	0,824	2,212	1,148
Na_2CO_3	1,148	0,392	0,440	0,748
Uebrige CO_2	0,082	—	—	0,004
Uebriges Na	—	0,034	0,064	—
$Fe(PO_4)_2$	0,010	0,096	0,048	0,016

Auf Nucleïn wurde das Gehirn zum ersten Male von Jaksch (Pflüg. Arch. **13**. 469) untersucht. Vf. fand in 4 Analysen (auf 1000 g Gehirnsubstanz bezogen): 1,390, 1,624, 1,340 u. 1,368, also im Mittel 1,4 p. m. (Ztschr. f. physiol. Chem. **1**. 330.)

K. Salkowski, Weitere Beiträge zur *Theorie der Harnstoffbildung*. (Z. f. physiolog. Chem. **1**. 374.)

Dragendorff, *Rhabarberanalysen*. Die untersuchten Proben sind folgende: I. *Rheum Moscovicum*, eine Probe, welche 1860 mit der letzten Sendung der Kronrhabarber importirt und welche dem Vf. aus dem Kronsmagazine in Moskau überlassen worden ist. II. *Rheum Chinense* I, wie derselbe 1877 im Handel war und an das Kronsmagazin in St. Petersburg geliefert wurde. III. *Rhabarber von Rheum palmatum tanguticum*, eine Probe der 1873 von Przewalski aus Kansu mitgebrachten Drogue, über deren Gewinnung Maximowicz seiner Zeit Mittheilungen brachte. IV. *Rheum anglicum cultum*, im Jahre 1866 in Moskau eingekauft und äusserlich mit der Rhapontik übereinstimmend. V. *Ein in Sibirien cultivirter Rhabarber*, welcher dort früher mitunter in Hospitälern etc. angewendet und welcher dem Vf. durch Dubrowe in Irkutsk überlassen wurde. Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate auf 100 Thle. Wurzel berechnet.

	Nr. I Rheum Moscovicum 1860	Nr. II Rheum Chinense 1877	Nr. III heum palmatum 1873	Nr. IV Rheum Anglicum 1866	Nr. V Rheum Sibiricum
Feuchtigkeit	9,52	11,25	10,35	11,09	8,69
Asche	8,27	6,32	24,05	3,20	10,38
Schleim, in Wasser löslich	3,35	1,58	1,71	2,55	3,08
Arabinsäure, in Wasser löslich, durch Alkohol nicht fällbar	5,82	6,43	3,17	8,32	2,01
Metarabinsäure	3,82	5,70	2,57	3,22	8,47
Pararabin	3,91	2,10	3,54	1.95	3,02
Amylon	8,40	6,20	6,32	16,50	11,95
Zellstoff	7,45	7,64	4,91	4,29	8,61
Zucker	5,55	4,29	3,94	4,40	3,66
In Wasser und absol. Alkohol leicht lösliche Substanz, vielleicht ein Kohlehydrat	2,70*	6,47	7,41	8,21	1,95
Cathartinsäure	5,25	4,88	2,03	2,50	2,26
Aepfelsäure etc.	0,04	1,09	Spur	0,17	1,24
Oxalsäure, an Calcium gebunden	3,28	4,59	4,19	1,12	2,15
Freie Chrysophansäure, in Petroläther löslich	Fehlt	Spur	Spur	Deutliche Spur	1,01
Chrysophan und Gerbstoff	17,13	14,17	8,22	4,83	7,84
Emodin, Erythroretin, Phäoretin etc.	1,18	1,15	1,18	5,89	6,29
Schwarzbraunes krystall. Harz etc., in Alkohol und Aether löslich	1,00		2,59		
Weisses krystall. Harz, in Aether lösl., in Alkohol unlöslich	0,15	0,70	0,49	2,32	2,75
Fett	0,05	0,15	0,32	0,17	Spur
Eiweissartige Substanzen	4,37	4,39	4,33	3,17	3,92
Paracellulose, Vasculose, Pectose, Lignin etc.	18,81	10,90	8,68	16,10	10,72
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*Nach einer anderen Bestimmung 3,16 p. c. (Pharm. Ztschr. f Russl. **17**. 65. 97.)

8. Technische Chemie.

C. Hortmann, Die *Beziehungen zwischen der äusseren Erscheinung des Roheisens und seinen inneren Eigenschaften.* (D. Ind.-Z. 1878. 115.)

Ferd. Gautier, Ueber *dichte Stahlgüsse.* Die in Stahlgüssen gewöhnlich vorkommenden Blasenräume sind, wie H. Bessemer zuerst ausgesprochen hat, mit Kohlenoxydgas gefüllt. Beim Bearbeiten des Gussblockes mittels Hämmern und Walzen verschwinden diese Blasenräume, wenn sie nicht mit der äusseren Luft in Berührung gekommen sind und die Trennungsflächen schliessen sich dicht zusammen; ist jenes aber der Fall, so überziehen sich die Flächen mit Eisenoxydul, wodurch eine vollkommene Schweissung der Stahlmasse verhindert wird. In Folge dessen zeigen sich an der Oberfläche der ausgereckten Stahlstäbe dunkle, oft 2mm tiefe Streifen, welche nur dadurch beseitigt werden können, dass man sie glühend macht, mit Quarzsand bedeckt und sofort wieder aushämmert, wobei sich der Sand mit dem Eisenoxydul zu einem leicht flüssigen Silicat verbindet. — In der Regel wird der Stahl beim Giessen um so besser fliessen und desto weniger Neigung zur Bildung von Blasenräumen besitzen, je mehr Kohlenstoff er enthält. Die Herstellung der bekannten grossen Krupp'schen Gussstahlblöcke ohne Blasenräume (von 2—52 *t* Gewicht) wurde als Geheimniss streng bewahrt; doch scheint es nach Untersuchungen, welche die Besitzer der Stahlwerke von Terre-Noire ausgeführt haben, festzustehen, dass zu Essen und zu Bochum die dichten Stahlblöcke dadurch erzeugt werden, dass kurz vor dem Gusse eine gewisse Menge eines sehr siliciumreichen Roheisens hinzugegeben wird. Hierbei wird das Kohlenoxyd nach der Gleichung: $2CO + Si = SiO_2 + 2C$ reducirt, der Kohlenstoff vom Stahl aufgenommen und die Kieselsäure als Silicat entfernt; doch sind solche Stahlgüsse nicht immer von bester Qualität. In Terre-Noire wendet man ein eigens im Hohofen dargestelltes siliciumhaltiges Eisenmangan an. Das Silicium wirkt in der angegebenen Weise, das Mangan reducirt das Eisenoxydul und verhindert eine weitere Gaserzeugung durch neuerliches Einwirken des Eisenoxyduls auf den Kohlenstoff. Die Kieselsäure verbindet sich dann zugleich mit dem Eisen- und Manganoxydul und giebt ein leicht und dünn flüssiges Silicat. — Die Sprödigkeit des Stahles lässt sich auf folgenden Wegen beseitigen: 1. Durch Wiedererhitzung zur Kirschrothfärbung; 2. Durch Aushämmern bei genügend hoher Temperatur, wodurch der Stahl seine krystallinische Textur verliert; 3. durch möglichst schnelle Erkaltung des gegossenen Metalles, wodurch man ebenfalls die krystallinische Textur beseitigt. (J. of the Iron and Steel Inst. 1877. 41; Oest. Ztschr. **25**. 260; Pol. J. **227**. 271.)

W. Köhler, Ueber *Zinkgewinnung bei ununterbrochenem Betriebe im Gebläseschachtofen.* (Pol. J. **227**. 384.)

V. Griessmayer, *Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei.* Bestimmung der Extractausbeute aus dem Malz durch Maischproben. Kritik der bisher zu diesem Zwecke üblichen „Proportionalitätsmethode" u. der „Methode aus 2 Filtraten", welche, wie W. Schultze (Bayr. Bierbr. 1877. 113) nachgewiesen hat, keine übereinstimmenden Resultate liefern, sondern an sich fehlerhaft sind. Letzterer schlägt daher zwei andere Methoden vor, welche Vf. beschreibt und von denen er aussagt, dass sie gewiss den strengsten Anforderungen entsprechen, aber ausserordentlich umständlich sind. Er ist der Meinung, dass die Proportionalitätsmethode, wenn sie entsprechend vereinfacht wird, trotz der ihr nachgewiesenen Mängel, dem technischen Bedürfniss genügen dürfte. — Zuckerbestimmung, Stickstoffbestimmung in Gerste, Malz, Würze und Bier. (Pol. J. **227**. 297. 390.)

Müntz, Ueber *eisengegerbtes Leder.* Vf. hat über das Leder, das nach Knapp's Verfahren (S. 240) durch Gerben mit Eisenoxydsalzen hergestellt ist, Untersuchungen angestellt, auf deren Grund er kein günstiges Urtheil abgiebt. In einer Probe von Sohlleder fand er 12,84 p. c. Eisenoxyd, das aber nicht mit der Haut verbunden war, denn durch Auswaschen mit schwach angesäuertem Wasser konnte es vollständig entfernt werden. Der Wassergehalt betrug 21,3 p. c.; ausserdem war 2,11 p. c. freier und eine ansehnliche Menge mit dem Eisenoxyd verbundener Fettstoff vorhanden. Zur Herstellung von 100 Gewichtstheilen dieses Leders sind 47,9 Thle. trockene reine Haut nöthig gewesen; es hat also bei der Eisengerbung ziemlich dieselbe Gewichtsvermehrung stattgefunden wie bei der Lohegerbung. Diese Zunahme, bemerkt Vf., lässt sich genau bestimmen, da die rohe Haut eine unveränderliche Menge Stickstoff enthält und beim Gerben keinen aufnimmt; bestimmt man daher den Stickstoffgehalt eines Leders, so kann man die entsprechende Menge der rohen Haut leicht berechnen. Eine zweite Probe eisengegerbtes geschmeidiges Leder enthielt 6,30 p. c. Eisenoxyd, 18,6 p. c. Wasser und 25 p. c. Fettstoff; 100 Gewthl. des Leders waren aus 48,7 Thln. reiner trockener Haut hergestellt. Auch hier war das Eisenoxyd nicht mit dem Leder verbunden, sondern nur in dem Fettstoff gelöst; es schied sich aus dem Leder aus, als der Fettstoff durch Aether entfernt wurde. Vom chemischen Standpunkte aus, bemerkt Vf. schliesslich, ist das nach Knapp's Verfahren hergestellte Leder natürliche Haut, in welcher Eisenoxyd in Verbindung mit Fettstoffen mechanisch ohne irgend welche Verbindung abgelagert ist. Das Gerben mit Metallsalzen würde voraussichtlich nur dann eine Zukunft

haben, wenn man die Metalloxyde mit dem Hautgewebe verbindet oder, falls dies direct nicht möglich, wenn man Beizen entsprechend den in der Färberei benutzten verwendet. (D. Ind.-Ztg. 1878. 117.)

Kleine Mittheilungen.

Neues Verfahren, um auf elektrischem Wege Metallüberzüge zu erhalten und dessen Anwendung zur Herstellung von Spiegeln; von A. W. Wright. Dieses Verfahren beruht auf der Thatsache, dass Metalle unter der Einwirkung einer kräftigen elektrischen Entladung im luftverdünnten Raume sich verflüchtigen und als dünne Schicht auf kälteren Theilen des Apparates niedergeschlagen werden. Vf. benutzte zu diesen Versuchen zuerst einfache mit verdünnter Luft gefüllte Glasröhren, in denen die Entladung stattfand, wobei das zu verflüchtigende Metall den negativen Pol bildete. Diese Metallüberzüge konnten von einer solchen Feinheit hergestellt werden, dass die Schicht kaum Metallglanz zeigte und nur wenig die Intensität des durchgelassenen Lichtes beeinflusste, andererseits wurden vollständig undurchsichtige Schichten erhalten, wenn man die Wirkung des Stromes längere Zeit andauern liess. Die so erhaltenen Metallüberzüge waren von aussen gesehen sehr glänzend, aber die Beschaffenheit der inneren Oberfläche konnte nicht gut beobachtet werden und die Natur des Processes liess es wahrscheinlich erscheinen, dass der Ueberzug eine matte oder selbst rauhe Oberfläche besitzen würde. In der Absicht die Metallschichten in einer für die Untersuchung geeigneteren Form zu erhalten, wurde nach einer Veränderung des Apparates gestrebt, mittels welcher die Ueberzüge auf Planglasstücken erhalten werden konnten. Zuerst wurde dies dadurch erreicht, dass schmale Glasstreifen von der Seite der Elektrode aus in die Glasröhre eingeschoben wurden und man erlangte dabei recht gute Resultate. Da jedoch der zunächst gelegene Theil der Platte eine grössere Menge Metall aufnahm, so war die Schicht nicht gleichmässig stark und es musste ein besonderer Apparat construirt werden, in dem die Stellung der Elektrode und der Platte zu verändern war, damit letztere an allen Theilen der zu bedeckenden Fläche in gleicher Weise beeinflusst werde. Dies wurde durch folgenden Apparat erreicht.

Eine an ein Glasrohr von 25 cm Länge und 15 mm Durchmesser geblasene ziemlich starkwandige Glaskugel von ungefähr 7 cm Durchmesser diente als Recipient. Das der Glasröhre gegenüberliegende Ende der Kugel wurde abgeschnitten, so dass eine Oeffnung von 40 mm Durchmesser entstand, und der Rand in einer Ebene senkrecht zur Achse der Röhre abgeschliffen. Das Ende der letzteren wurde in der Flamme etwas verengt und ein Glashahnstopfen darin mit Kitt befestigt. Ein Stückchen darüber wurde ein Platindraht eingeschmolzen, der als positiver Pol diente. Der Deckel des Gefässes wird hergestellt, indem man von einer ähnlichen Kugel einen gleich grossen Theil abschneidet, so dass aber dieser Theil den Röhrenansatz trägt, und die beiden Kugeln bis zum dichten Schluss zusammenschleift. Nach dem Zusammensetzen machte das Bestreichen der äusseren Verbindungsstelle mit etwas Kitt den Verschluss vollkommen luftdicht. Das Rohr oder der Hals des Deckels war 5 cm lang und ebenfalls am Ende durch Ausziehen etwas verengt. In das Ende war ein kleines dickwandiges Rohr gekittet, welches sich bis gegen den Mittelpunkt der Kugel erstreckte. In diese Röhre wurde ein Platindraht gebracht und an der Spitze eingeschmolzen, indem man genug überstehen liess, um daraus eine kleine Oese zum Anhängen des Leitungsdrahtes zu bilden. Das innere Ende des Drahtes endigte ungefähr 1 cm von dem unteren Ende des Glasrohres. In das letztere wurde ein Draht aus dem niederzuschlagenden Metalle geschoben, welches stets den negativen Pol bildete. Der Theil des Drahtes in der Röhre war lang genug, um einen guten Contact mit dem Platindraht zu sichern und war der Draht ausserdem etwas gebogen, um durch Reibung seinen Platz innezuhalten. Bei einigen Versuchen diente als Deckel ein Glastrichter, dessen Hals etwas länger blieb, um dem schwingenden Pole mehr Raum zu lassen und das den Pol tragende Rohr wurde in das Ende luftdicht eingeschliffen.

Zur Unterstützung der Platte diente ein kleines Uhrglas, ungefähr 3 cm im Durchmesser, an welches ein Glasfaden mit der Löthflamme angeschmolzen und dann zu einer Schlinge gebogen war, so dass das Ganze wie eine Wagschale aufgehangen werden konnte. Ein kleiner Glashaken war auch an der Seite der starken Glasröhre befestigt, welche die Elektrode enthielt und an diesem Haken wurde die Schale so aufgehangen, dass sie in allen Richtungen frei schwingen konnte. Die so befestigte Schale war ungefähr 15 mm unter dem Ende der Röhre aus der die Elektrode hervorragte; letztere konnte durch Herauf- oder Herunterschieben in ihrer Hülle nach Bedarf genähert werden. Durch leichtes Neigen der Kugel konnte das Ende des Drahtes bequem über irgend einen Punkt der Platte gebracht werden. Bei einigen Versuchen war die Platte feststehend, indem sie auf einem kleinen Dreifusse von Glasfäden oder einfach auf dem Boden der Glaskugel ruhte. In diesem Falle war das die Elektrode haltende Rohr nahe dem Ende vereinigt, indem die beiden Theile durch Haken und Schlinge von Platin- oder Magnesiumdraht verbunden waren. Durch geeignetes Bewegen der Platte konnte die Elektrode so alle Theile der Platte durchlaufen.

War der Recipient in dieser Weise eingerichtet und geschlossen, so wurde er mit einer Sprengel'-

schen Luftpumpe verbunden. Mit einer solchen kleinen Luftpumpe gewöhnlicher Construction, welche durch Schlauch und Hahn mit dem Apparate verbunden war, wurde der ganze Apparat so weit als möglich ausgepumpt und trockenes Wasserstoffgas zugelassen; diese Operation wurde 3 Mal wiederholt, um Luft und Feuchtigkeit zu entfernen und mit der Quecksilberluftpumpe vollendet. Der Grad der nöthigen Verdünnung variirte etwas, je nach dem niederzuschlagenden Metalle, überschritt jedoch kaum 2,5 mm; mit Platin wurden die besten Resultate erhalten, wenn die Verdünnung 1,5—1,75 mm betrug. Die Anwendung des Wasserstoffes ist nicht in allen Fällen nöthig, da auch bei Gegenwart von atmosphärischer Luft im Recipienten einige Metalle vollkommen niedergeschlagen werden können. Es ist dies besonders der Fall mit Gold; Platin, obgleich sich dasselbe für gewöhnlich nicht leicht mit Sauerstoff verbindet, überzieht sich bei Gegenwart von Luft im Recipienten mit einer trüben Schicht, die offenbar das blaue Oxyd ist. Die Elektrode selbst wurde durch einen kleinen gewöhnlich nur $^1/_4$ mm starken Draht gebildet, der am Ende zu einem 3 oder 4 mm im Durchmesser haltenden Kreise gebogen war, dessen Ebene senkrecht zu dem geraden Theile des Drahtes in der Glasröhre und parallel zur Oberfläche der darunter befindlichen Glasplatte war. Seine Entfernung von der Glasplatte betrug gewöhnlich ungefähr gegen 3 mm, doch wären Abweichungen hiervon möglich. Ist er weiter entfernt, so geht der Process der Ablagerung viel langsamer vor sich, obgleich die Resultate in den meisten Fällen ebenso gut ausfallen, als wenn er nahe ist. War die Verdünnung genügend, so wurde der Hahn geschlossen und der Apparat zur grösseren Bequemlichkeit bei Anwendung des Stromes von der Pumpe entfernt.

Der verwendete elektrische Apparat bestand aus einem Inductionsstrome, der Funken von 4 bis 5 cm Länge gab und einer Batterie, deren Stärke nach Umständen verändert werden konnte. Dieselbe bestand gewöhnlich aus 3—6 Grove'schen Elementen, welche nicht vollständig oder mit etwas schwächerer Säure als gewöhnlich gefüllt wurden und einer Tauchbatterie von 5 Elementen, von denen 1, 2 oder mehr nach Bedarf gebraucht wurden, indem das Ganze zu einer continuirlichen Kette vereinigt war. Indem die Platten der Tauchbatterie mehr oder weniger eingetaucht wurden und durch Veränderung der Anzahl Elemente konnte die Kraft des Stromes schnell innerhalb der verlangten Grenzen regulirt werden. Die verschiedenen Metalle erforderten Ströme von verschiedener Stärke und die für jedes geeignetste musste durch den Versuch bestimmt werden. In den meisten Fällen schien es am geeignetsten, die Stromstärke so zu reguliren, dass die Temperatur der Elektrode kaum die Rothgluth erreichte und kaum röthlich erschien. Bei leichter schmelzbaren Metallen war die Temperatur natürlich niedriger. Das Metall wird thatsächlich durch die Entladung verflüchtigt, wie aus der Thatsache erhellt, dass mit dem Spectroskop die charakteristischen Spectrallinien des betreffenden Metalles gesehen werden und die Metallschicht durch die Condensation des Dampfes auf der kühleren Oberfläche des Glases gebildet wird. Zur Herstellung von Metallschichten mit glänzender Oberfläche darf die Herstellung des Stromes nicht so gross sein, dass ein Theil des Metalles in Form von Metallpulver niedergeschlagen wird.

Der Hauptzweck der Untersuchung war, Ueberzüge verschiedener Metalle auf dünnen Stückchen Flachglas zu erhalten, um einige optische Eigenschaften der Metalle zu erforschen. Der Apparat erfüllte seine Aufgabe vollständig und es wurden schöne Schichten von Gold, Silber, Platin und Wismuth leicht und sicher erhalten. Wie erwähnt schien es wahrscheinlich, dass die Oberfläche der Niederschläge matt sein würde, aber der erste Versuch zeigte, dass diese Voraussetzung incorrect war und die aus dem Recipienten hervorgehenden Ueberzüge zeigten eine Oberfläche von ausgezeichneter Vollendung und glänzendster Politur. Dieselbe kann nur mit der Oberfläche von reinem Quecksilber verglichen werden, indem sie an Glanz Alles übertrifft, was durch die gewöhnlichen Polirmethoden zu erreichen ist.

Dieser Umstand versprach zugleich eine werthvolle Anwendung zur Herstellung von Spiegeln für optische Zwecke und die folgenden Versuche waren auf dieses Ziel gerichtet. Die ersten Spiegel wurden auf dünnen Glasscheiben hergestellt, wie solche gewöhnlich als Deckgläser für mikroskopische Präparate in Anwendung kommen und wurden hierzu die fehlerfreiesten und die mit bester Oberfläche ausgesucht. Mittels einer sehr empfindlichen Probirwage konnte das Gewicht der Glasscheiben vor und nach dem Ueberziehen mit Metall bis auf hundertstel Milligramm genau festgestellt werden und hiernach war es leicht, in jedem Falle die Dicke der Metallschicht zu berechnen. Auf diese Weise kann die relative Durchsichtigkeit der verschiedenen Metalle bestimmt werden und ferner die Beziehung der Menge des durchgelassenen Lichtes zu der Dicke der passirten Metallschicht. Die besondere Besprechung dieser und einiger anderer interessanter Fragen über die optischen Eigenschaften der Metalle sei für später aufgeschoben und seien hier nur die Resultate einiger Messungen erwähnt, die angestellt wurden, um die Maximalstärke einer solchen Schicht, die noch Licht durchlässt, zu bestimmen, d. h. die Stärke einer Schicht, welche nur einem unbedeutenden Antheile der auffallenden Strahlen den Durchgang gestattet. Da der Metallglanz allmälig mit zunehmender Stärke der Schicht erscheint und daraus zu schliessen ist, dass das Licht in der That diese Substanzen bis zu einer gewissen Tiefe durchdringt, so war es wichtig zu bestimmen, wie stark die Schicht zur Herstellung eines guten Glasspiegels sein müsse.

Zu diesem Ende wurden Versuche mit Gold und Platin gemacht und der Process wurde fortgesetzt, bis die Metallschicht gerade die Eigenschaft vollständiger Undurchsichtigkeit erreicht hatte. Entfernte man dieselben jedoch aus dem Recipienten, so wurde in beiden Fällen gefunden, dass ein sehr geringer Antheil des Lichtes noch durchgelassen wurde; wurden dieselben dicht ans Auge ge-

halten, so konnten glänzende Gegenstände, wie die Sonne oder eine helle Flamme durch dieselben gesehen werden. Die Stärke der Goldschicht betrug 0,000183 mm, die des Platins 0,000174 mm oder annähernd $^1/_4$ der Länge einer Lichtwelle am rothen Ende des Spektrums. Das Gold, obgleich dicker als das Platin, lässt merklich mehr Licht hindurch und dies beweist, dass es das durchsichtigere der beiden Metalle ist. Da die für Spiegel verwendeten Schichten viel dünner als die erwähnten sein könnten, ohne eine merkliche Veränderung der Intensität des reflectirten Lichtes, so ist es offenbar, dass man einen guten Glasspiegel erhalten kann, auch wenn das Metall gleichmässig nicht bis zur vollen Undurchsichtigkeit niedergeschlagen wird. Eine Platinschicht von $^1/_5$ der Dicke der beschriebenen bildet einen glänzenden Spiegel, der nur einen sehr geringen Procentsatz des Lichtes hindurchlässt. Die durch den Gebrauch der beweglichen Elektrode erreichte vollkommene Controle des Processes ermöglicht es sogar, locale Ausbesserungen einer fehlerhaften Form vorzunehmen oder einen sphärischen Spiegel parabolisch zu machen, indem man das Metall in einer gegen den Mittelpunkt anwachsenden Schicht ablagert, obgleich es natürlich besser ist, diese langwierige Operation durch Herstellung einer vollkommenen Gestalt des verwendeten Glases zu vermeiden.

Von den zur Herstellung von Spiegeln geeigneten Metallen erscheint das Platin als das werthvollste. Gut polirt, steht es dem Silber an reflectirender Kraft und Freisein von Farbe wenig nach, es wird nicht trübe durch Oxydation oder die Einwirkung schwefelhaltiger Gase, und ist es durch atmosphärische Ablagerungen glanzlos geworden, so kann seine Oberfläche durch Waschen mit Wasser oder Säuren gereinigt werden, ein bedeutender Vortheil.

Nach der hier beschriebenen Methode kann es sehr leicht auf Glasflächen niedergeschlagen werden und man kann so Spiegel mit höchst vollkommener Oberfläche herstellen, ohne zu deren Vollendung nachher noch eines einzigen Handgriffes zu bedürfen. Im Laufe vorliegender Untersuchung wurden mehrere derartige Spiegel aus concaven Glaslinsen angefertigt und sehr befriedigende Resultate erlangt. Das Metallhäutchen adhärirt stark am Glase und falls dasselbe genügend dick ist, erscheint es sehr fest und hart. Bei Spiegeln, welche nach der gewöhnlichen Methode versilbert sind, ist oft der Umstand störend, dass Feuchtigkeit zwischen Glas und Metall eindringt und schliesslich die Lostrennung des letzteren bewirkt. Bei den nach dem neuen Verfahren hergestellten Spiegeln liegt die Metallhaut so dicht an, das ein solches Loslösen unmöglich ist. Um dies zu zeigen, wurde ein kleiner Silberspiegel in ein Glas mit Wasser gethan, worin er 2 Wochen lang blieb, und ausserdem wiederholt angefeuchtet und wieder getrocknet wurde, ohne dass er die geringste Neigung zeigte, das Eindringen von Flüssigkeit zu gestatten. Aehnliche Resultate wurden auch mit Platin und Goldüberzügen erhalten.

Mit Silber gelingt die Operation ebenso gut, doch ist es schwieriger, so gute Oberflächen wie mit Gold und Platin zu erhalten. Das Metall verflüchtigt sich äusserst leicht bei Einwirkung des Stromes und die Energie der Entladung darf nicht zu gross sein. Von verschiedenen, mit diesem Metalle angestellten Versuchen war derjenige der gelungenste, bei welchem nicht nur die Verdünnung des Recipienten geringer war, als in anderen Fällen gebraucht wurde (sie betrug nur gegen 3 mm), sondern auch die Elektrode war entfernter von der Platte und die Batterie schwächer. Hierbei fand eine langsame Einwirkung statt, doch wurde eine ausgezeichnete Metallschicht erzielt.

Durch einen starken Strom entsteht rasch ein Niederschlag von schönem Glanze, aber die Oberfläche hat eine gelbliche Farbe. Sie verdankt dieselbe vielleicht theilweise einer geringen Oxydation, scheint aber theils auch dadurch bedingt zu sein, dass ein Theil des Metalles in Form von feinem Pulver niedergeschlagen ist, indem der Silberdampf, welcher von der Elektrode gegen die entfernteren Theile der Platte strömt, theilweise darauf condensirt wird und in sehr kleinen Partikelchen darauf fällt. Dass die Erscheinung hierauf beruht, zeigte sich bei einem der Experimente, bei dem eine viel stärkere Batterie verwendet wurde. Die ganze innere Oberfläche der Kugel war in kurzer Zeit mit Metallpulver bedeckt, welches an den dünnsten Schichten intensiv purpurroth erschien und sich bis zum tiefsten Blau an den stärksten Schichten abstufte und war die Farbe dieselbe für durchgelassenes Licht wie für reflectirtes. Der Metallglanz fehlte, obgleich er schnell erschien, wenn ein Theil des pulverigen Ueberzuges, der leicht entfernt werden konnte, unter gelindem Drucke gegen die Oberfläche des Glases gerieben wurde. Der Fehler wurde bis zu einem gewissen Grade dadurch gehoben, dass die Elektrode mit einer kleinen Glasröhre umgeben wurde, welche ca. 3 mm darüber hinausragte, um die Oberfläche der Platte bis auf einen Zwischenraum von nur 1 bis 2 mm freizuhalten. Es verhinderte dies die seitliche Entladung und beschränkte deren Wirkung auf einer begrenzten Fläche unmittelbar unter dem Ende des Drahtes.

Die mattgelbe Farbe entfernt man mit der grössten Leichtigkeit durch gelindes Reiben der Oberfläche mit weichem Gemsleder und etwas Polirroth, und das Metall ist so hart, dass, wenn die Operation sorgfältig ausgeführt ist, die Politur gar nicht oder sehr wenig wirksam ist. Selbst dann ist das Metall jedoch nicht vollständig weiss, sondern zeigt noch einen schwach gelben Schein. Es ist wohl bekannt, dass das Silber kein vollkommen weisses Metall ist, denn Licht, welches wiederholt von polirten Oberflächen dieses Metalles reflectirt ist, erscheint gelb oder röthlichgelb, obgleich die Farbe nicht wahrnehmbar ist, wenn das Licht nur einmal reflectirt ist. Die wahre Ursache der gelblichen Farbe ist möglicher Weise in der Zartheit der Schicht zu suchen, welche, in dieser Weise hergestellt, im durchgelassenen Lichte eine schöne intensiv blaue Farbe besitzt.

Ist diese Schicht nicht zu dick, so mag der Betrag der blauen Strahlen, welche sie hindurchlässt, genügen, um durch ihre Absorption den reflectirten Strahlen eine wahrnehmbare gelbe Fär-

bung, die Complementär-Farbe, zu ertheilen. Wenn dies wirklich der Fall wäre, so würde die Färbung mit der Dicke der Schicht schwächer werden und verschwinden, wenn dieselbe undurchsichtig wäre. Einige der erlangten Resultate scheinen dieser Ansicht günstig zu sein und ihre wahrscheinliche Gültigkeit wird durch die unten beschriebenen Thatsachen erhärtet, doch sind weitere Experimente nöthig, um die Frage in befriedigender Weise zu entscheiden.

Aus der Untersuchung ergab sich, dass die Farbe des Lichtes, welches eine Metallschicht passirt hat, etwas je nach der Dicke des Metallhäutchens variirt. Dies war am Golde bekannt, und Versuche haben gezeigt, dass dies auch mit Platin und Wismuth der Fall ist. So erscheint das letztere in sehr dünner Schicht bläulich grau, während eine viel dickere Schicht bräunlich erscheint. Platin in einer dünnen Schicht zeigt einen gräulichen Schein, welcher mit der Dicke der Schicht bis zu einem eigenthümlichen bräunl. Dunkel wie Sepia variirt, indem es ein Bräunlichgelb u. schliesslich ein tiefes Gelb, selbst etwas nach Orange hin in den dicksten Schichten erreicht. Nun ist diese Farbe fast genau derjenigen complementär, welche von Silber durchgelassen wird, und es bietet sich die Möglichkeit, Spiegel herzustellen, welche in reflectirtem Lichte weiss sind, indem man zuerst eine dünne Silberschicht und über diese eine solche von Platin erzeugt, indem man die relative Stärke der beiden Schichten dadurch passend regulirt, dass man die Farbe des transmittirten Lichtes beobachtet. Ein Versuch, welcher mit einer runden Planglasscheibe angestellt wurde, gelang vollständig, indem das Platin schnell auf das Silber niedergeschlagen wurde, dessen gelbliche Farbe es gänzlich entfernte und eine weisse und glänzende Oberfläche erzeugte. Im durchgelassenen Lichte hat die Schicht, wie vorausgesetzt, eine rein neutrale Farbe und zeigt keinerlei irgendwie wahrnehmbare Färbung.

Der Werth einer solchen Combination für Spiegel ist offenbar. Obgleich sorgfältige Messungen angestellt wurden, kann doch nicht behauptet werden, dass die absolute reflectirende Kraft vermehrt ist; die Weisse der Schicht und der Schutz der Oberfläche durch einen Ueberzug von einem unveränderlichen Metalle sind wesentliche Vortheile. Bei der Construction grosser Spiegel wird man wahrscheinlich auch eine wesentliche Zeitersparniss dadurch erreichen, indem das Silber bedeutend schneller und leichter als Platin niedergeschlagen wird. Das Verfahren kann auch mit grossem Vortheile zur Herstellung der Solargläser für Teleskope angewendet werden, da die gemischte Metallschicht direct auf die Oberfläche der Linse gebracht werden kann und dick genug ist, um die Intensität des Lichtes nach Wunsch zu verringern. Ein nahezu oder ganz farbloses Bild könnte auf diese Weise erlangt werden und die Strahlen würden weniger beeinflusst, als durch die Einschaltung eines dunklen Glases der gewöhnlichen Art.

Wie erwähnt, wurden auch einige Versuche mit Wismuth gemacht und ein Spiegel mit ausgezeichneter Oberfläche erhalten, aber das Metall steht dem Platin an Glanz nach und hat eine ausgesprochene Farbe. Die grosse Leichtigkeit, mit der man einen Ueberzug damit herstellen kann, mag seinen Gebrauch zu Spiegeln in gewissen Fällen empfehlen, für die meisten Zwecke jedoch sind andere Metalle vorzuziehen. Versuche, Spiegel mit Eisen und Nickel herzustellen, waren nur theilweis erfolgreich, da es nur schwierig war, eine Färbung durch Oxydation zu vermeiden. Es wurden jedoch einige gute Eisenniederschläge hergestellt, welche sehr glänzend ausfielen. Sie waren ausserordentlich hart und waren so fest mit dem Glase verbunden, dass es zuerst schien, als wären sie damit verschmolzen. Wurde jedoch die Metallschicht durch eine Säure aufgelöst, so zeigte sich das Glas durchaus nicht verändert. Eine merkwürdige Eigenschaft des so erhaltenen Eisens ist seine chemische Passivität. Schichten, die 6 Monate zuvor hergestellt waren und frei der Luft ausgesetzt wurden, welche ausserdem zeitweise ausserordentlich mit Feuchtigkeit beladen waren, zeigten nicht die geringste Veränderung. Salpetersäure brachte auf den Niederschlag kaum eine Wirkung hervor und Königswasser wirkte darauf ungefähr ebenso schnell wie auf Platin. Dieses Verhalten mag von der ausserordentlichen Feinheit der Schicht herrühren, welche bedingt, dass selbst die äusseren Theilchen des Eisens sich innerhalb des Wirkungskreises der Glasmoleküle befinden und so durch eine Kraft gehalten werden, welche der Anziehung der Reagentien, welche für gewöhnlich das Eisen energisch angreifen, sich entgegenstellt und sie neutralisirt.

Es ist durchaus nicht nöthig, dass der Gegenstand, worauf das Metall niedergeschlagen werden soll, ein nichtleitendes Material sei. Dies beweist schon das Factum, dass der Process weiter geht, nachdem das Glas mit einer vollkommen zusammenhängenden Metallschicht von beträchtlicher Dicke überzogen ist. Der erfolgreiche Versuch, ein versilbertes Glas auf diese Weise mit Platin zu überziehen, ist ein weiterer Beweis für diese Thatsache. Um noch vollständiger die Frage zu entscheiden, ob ein Niederschlag auf einem soliden Stück Metall hervorzubringen sei, wurde eine kleine Silbermünze in das Schälchen unter eine Elektrode von Gold gelegt. Sie war binnen wenigen Minuten mit einem schönen Ueberzuge des letzteren Metalles versehen; derselbe war sehr hart, adhärirte vollkommen und zeigte auch die ihm eigenthümliche Farbe und Glanz. Beim Beginn des Processes hatte der Ueberzug eine grünliche Färbung von eigenthümlichem Effecte.

Als ein Beispiel für die Anwendbarkeit des Verfahrens für praktische Zwecke mag hier über die Resultate einiger Versuche bei Herstellung eines kleinen Gregorianischen Fernrohres berichtet werden, dessen Spiegel sehr erfolgreich nach der beschriebenen Methode platinirt wurden. Der grosse Spiegel hat einen Durchmesser von etwas weniger als 4 cm und sowohl dieser als auch der kleinere erscheinen in Bezug auf die Oberfläche absolut fehlerfrei. Da nur gewöhnliche Linsen verwendet wurden, so ist die Leistung des Instrumentes nicht bedeutend, jedoch hinreichend gut, um

zu der Versicherung zu berechtigen, dass die Methode bei der Herstellung von Spiegeln ausgezeichneter Qualität für optische Zwecke gute Dienste leisten wird. Die Grösse des Apparates, welche zum bequemen Experimentiren nothwendiger Weise gering sein musste, erlaubte nicht die Anwendung grösserer Spiegel als dieser, es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass auch grössere Spiegel mit Erfolg auf diese Weise herzustellen sind. Zur Herstellung des Platinüberzuges dieses Spiegels bedurfte es ungefähr 3 Stunden, während welcher Zeit der Strom fortwährend in Thätigkeit war und zwar mit einer Kraft, welche 4—5 Grove'schen Elementen gleichkam. Grössere Spiegel würden natürlich eine längere Zeit erfordern, aber neben einem geeigneten Apparate könnte eine viel stärkere Batterie und ein stärkerer Strom verwendet werden, welche die Operation wesentlich beschleunigen würden. Eine Platte von 2 cm Durchmesser kann in 20—30 Min. mit einer Schicht Platin bedeckt werden, die genügend stark ist, um einen guten Spiegel zu geben. Für Gold und Silber würde die Zeit 10 - 15 Min. nicht überschreiten.

Es mögen noch mancherlei nützliche Anwendungen dieses Verfahrens gefunden werden und der Gebrauch desselben ist nicht auf die hier erwähnten Metalle beschränkt. Zudem ist für einige derselben kein anderes vortheilhaftes Verfahren bekannt, wonach sie in einer gleichförmigen Schicht und mit glänzender spiegelnder Oberfläche auf Glas niedergeschlagen werden können. Eine sehr dünne Platinschicht oder noch besser, eine solche von Platin und Silber zusammen, könnte mit grossem Vortheile in der Camera lucida und ähnlichen Instrumenten Verwendung finden. Sehr vollkommene Spiegel für Galvanometer-Nadeln und für feine Torsions-Apparate können auf diese Weise schnell und durch den Gebrauch sehr dünnen Glases u. der feinsten Glimmerblättchen von äusserst geringem Gewichte hergestellt werden. Als Spiegel des Heliostaten und anderer spiegelnder Instrumente, bei denen eine metallische Oberfläche nöthig ist, werden die auf diese Weise hergestellten Spiegel besonders werthvoll sein. Für Teleskope empfiehlt sich das schöne Liebig'sche und Foucault'sche Verfahren zur Herstellung versilberter Glasspiegel durch die Leichtigkeit seiner Anwendung und die Schnelligkeit der Operation. Aber die vergängliche Natur der feinen Silberschicht und die Schwierigkeit, ein festes und dauerndes Anhaften derselben zu bewirken, sind grosse Nachtheile. Man vermeidet dieselben gänzlich durch den Gebrauch eines unveränderlichen Metalles wie das Platin, und sollte auch das hier beschriebene Verfahren für Instrumente der grössten Art nicht brauchbar erscheinen, so ist doch aller Grund vorhanden, zu glauben, dass es bei mässigen Dimensionen mit vollständigem Erfolge verwendet werden wird. Die zur Ausführung nöthige Zeit und Arbeit sind allerdings in Rechnung zu ziehen, werden aber durch den wichtigen Umstand compensirt, dass der Spiegel aus dem Recipienten mit einer Oberfläche von unnachahmlicher Vollendung hervorgeht, die in der That durch eine der gewöhnlichen Polirmethoden nur leiden würde. (Amer. J. of sc. and arts; Ind.-Bl. 15. 21.)

Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenoldisulphosäure, von M. v. SCHMIDT. Nach dem Vorgange SENHOFER's bei der Monosulphosäure wurde ein Molekül phenoldisulphosaures Kali in Wasser gelöst, mit einem Moleküle Brom versetzt und die Reactionsproducte durch fractionirte Krystallisation getrennt. Zuerst schied sich etwas dibromphenolorthosulphosaures Kali ab, dann folgte als vorwiegend entstandene Verbindung das Kalisalz der neuen bisher unbekannten Monobromphenoldisulphosäure, aus dem die freie Säure und zur Controle der Formel noch andere Salze dargestellt wurden. Bei weiterem Concentriren krystallisirten KBr und SK_2O_4 unter reichlicher Bromwasserstoffentwickelung und die letzten Mutterlaugen enthielten etwas freie Disulphosäure. Bemerkenswerth ist bei dieser Reaction die, wenn auch nur in untergeordnetem Maasse vollzogene Eliminirung einer SHO_3-Gruppe durch Brom. Lässt man einen Ueberschuss des letzteren auf Disulphosäure einwirken, so erzielt man nicht etwa eine Substitution von zwei oder drei H in derselben durch Brom, sondern es wird ziemlich viel Tribromphenol gebildet, man erhält KBr und SK_2O_4, ferner freie HBr, SH_2O_4 und Phenoldisulphosäure. Hier wirkt also das Brom zum grossen Theile in der Weise ein, dass es sämmtliche Schwefelsäurereste auslöst und sich an ihre Stelle setzt, überdies noch weiter substituirt. Bei einem Versuche, die neue Bromphenoldisulphosäure in ein höher hydroxylirtes Phenol zu verwandeln, wurde die Substanz fast vollständig verbrannt. (Wien. Anz. 1878. 34.)

Leichte Gewinnungsweise des Thalliumtrioxydes und einige seiner Eigenschaften, von R. BÖTTGER. Man erhält das Thalliumtrioxyd sehr leicht in Gestalt eines an Farbe dem Bleisuperoxyd frappant ähnlich aussehenden dunkelbraunen Pulvers, wenn man frisch gefälltes Chlorthallium mit unterchlorigsaurer Natronlösung (sog. Javell'scher Lauge) in der Wärme digerirt. Mengt man dieses Oxyd im trockenen Zustande mit ungefähr dem achten Theile seines Gewichtes sog. Goldschwefel (Antimonsupersulphid), so erhält man ein Gemisch, welches bei verhältnissmässig schwacher Friction sich ruhig, d. h. ohne Knall, entzündet; das Gleiche geschieht, wenn das Gemisch vom kleinsten elektrischen Funken getroffen wird und übertrifft in dieser Hinsicht noch das so leicht durch den elektrischen Funken entzündbare Gemisch von gleichen Gewichtstheilen chlorsaurem Kali und schwarzem Schwefelantimon. (Pol. Notizbl. 33. 31.)

Reinigung alter Oelgemälde, von E. v. EDER. Hierzu empfiehlt Vf. Nitrobenzin. Das aus dem Rahmen genommene Bild wird von Staub befreit, zuerst mit Brunnenwasser, dann mit

Seife gewaschen und hierauf mittels eines Leinwandlappens vollständig mit Nitrobenzin überstrichen. Man fährt so lange fort, bis die Lappen beim Waschen völlig weiss bleiben. Zuletzt wird das Bild mit einer äusserst dünnen Schicht feinsten Olivenöles eingerieben und nach einiger Zeit gefirnisst. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 42.)

Bimsstein auf der Insel Mylos, von X. Landerer. Auf Mylos befinden sich zusammengeflossene Bimssteinmassen, welche für Metamorphosen des Granits angesehen und in kleinen Quadern zu Bausteinen ausgehauen werden. Man kann Säulen von 4—5 m Länge und 1—2 m Dicke gewinnen, welche sich zu Thür- und Fensterbekleidungen etc. benutzen lassen. Der Stein wird Sacharopetron, Zuckerstein, von den Bewohnern von Mylos genannt. (B.- u. Hüttem. Z. 37. 40.)

Technische Notizen.

Bleichen von Thierfasern, nach F. V. Kallab. (Engl. Pat.) Das zu bleichende Material wird, nach vorangegangenem Reinigen von Fett, Gummi u. dgl. in einer mit Essigsäure versetzten wässerigen Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron 24—48 Stunden lang liegen gelassen. Auf je 1 Liter der 1—4° B. starken Lösung nimmt man 5—20 ccm Essigsäure von 5°. Waschen, erst in schwacher Sodalösung, dann in reinem Wasser und schliesslich Trocknen bei 30—35° C. vollenden den Process. (Ber. Chem. Ges. 10. 2244.)

Sprengmittel, nach E. Judson. (Engl. Pat.) Nitroglycerin, Schwefel, Asphalt, Kohle und Natronsalpeter. (Ber. Chem. Ges. 10. 2247.)

Entfärben und Reinigen von Zuckersäften, nach Geistodt und Plicque. (Engl. Pat.) Den zu reinigenden Säften wird eine conc. wässerige Lösung von Thonerdebaryt (Al_2O_2BaO) in wechselnden Mengenverhältnissen zugesetzt. Thonerdebaryt wird durch Calciniren von Bauxit mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Es fallen nach der Behandlung nieder: Thonerdehydrat mit den färbenden organischen Körpern und die Barytsalze von Schwefel-, Kohlen-, Phosphor-, Oxal-, Aepfel- und Pectinsäure. Man lässt absetzen, filtrirt und concentrirt das Filtrat wie üblich. Die Behandlung mit Kohle, Kalk und Kohlensäure ist unnöthig. (Ber. Chem. Ges. 10. 2246.)

Neue Farbstoffe, von Gérard, Willm und Bouchardat. Resorcin wird mit Phtalsäure (22 Thle. mit 15 Thln.) auf 200° C. erhitzt. Das Product wird in einer alkalischen Lösung gelöst, hierin mit einem Hyposulphit und freiem Chlor behandelt, die Lösung nachher angesäuert und vom entstandenen Niederschlage filtrirt. Der so gewonnene, „*gelbes Aureosin*" benannte Körper erscheint in alkalischer Lösung gelbgrün im reflectirten, rosenfarbig im durchgelassenen Lichte. Beim Substituiren von Hypobromit oder Hypojodit für die analoge Chlorverbindung wird „*rothes Aureosin*" erhalten. Aus den genannten neuen Farbstoffen entstehen durch Oxydation mittels verdünnter Salpetersäure und Niederschlagen des in Lösung befindlichen Oxydationsproductes gelbes und rothes „*Rubeosin*". Behandlung der Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Resorcins mit alkalischen Hypochloriten etc. liefert eine Reihe weiterer Nuancen. Weitere Phenol-Quellen für Farbstoffe werden angegeben, allein der grösste Theil der Specification ist sehr undeutlich abgefasst. (Ber. Chem. Ges. 10. 2247.)

Trennung von Thier- und Pflanzenfaser in gemischten Geweben, von E. Gaudchaux-Picard. Das Gewebe wird mit trocknem Salzsäuregase behandelt und dann gewaschen, wodurch sich alle Pflanzenfaser wie Baumwolle löst, während Seide und Schafwolle unverändert zurückbleiben. (Ber. Chem. Ges. 10. 2246.)

Darstellung von unterschwefligsaurem Natron, von Powell u. Atkins. Schwefelnatriumlösung wird mit Schwefligsäuregas behandelt. Die Operation wird in mit Coaks gefüllten verticalen Schachten, in denen die Lösung herabfliesst, während das Gas aufsteigt, ausgeführt. (Ber. Chem. Ges. 10. 2246.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 18. **Chemisches** 1. Mai 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Hydrogenisation des Benzols und der aromatischen Verbindungen, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Bergner, Ueber *Radiometererscheinungen in Flüssigkeiten.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 3, 317.)

L. Bleekrode, Ueber die *Elektricitätsleitung und Elektrolyse der chemischen Verbindungen.* Der Zweck dieser Untersuchung war, die Möglichkeit der Elektrolyse einer Anzahl Verbindungen festzustellen, damit möglicherweise der Antheil, welchen der Wasserstoff an der elektrolytischen Leitung in chemischer Beziehung haben könnte, bestimmt würde. Es ergiebt sich aus den mitgetheilten Versuchsreihen, dass endgültige Schlussfolgerungen sich hierauf nicht begründen lassen und auch die Wahlverwandtschaft dafür nicht maassgebend ist. Die Wasserstoffsäuren für sich sind (mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure) zwar sehr schlechte Leiter, und ihre Elektrolyse ist nicht bewiesen; ihr chemischer Charakter ist im flüssigen Zustande sehr schwach, aber derselbe kann, wie schon bemerkt ist, sehr gut durch äussere Umstände erklärt werden, z. B. durch ein sehr geringes Lösungsvermögen. Das Zusammentreffen der isolirenden Eigenschaft damit sollte also gewissermaassen als zufällig zu betrachten sein. Aber es giebt dem gegenüber eine Menge organischer Verbindungen, wie die organischen Metallradicale und einige Haloidverbindungen der Alkoholradicale, welche ihr Metall oder ihren Wasserstoff leicht gegen andere Metalle (oder gegen Atomgruppen, wie z. B. bei der Benzolreihe und den meisten Aminen) austauschen und doch den schlechten Leitern angehören. Es ist indess bemerkenswerth, dass keine Verbindung ohne Wasserstoff oder Metall als Leiter bekannt ist, wenn auch blos die Anwesenheit dieser Elemente nicht allein die Leitungsfähigkeit zu bedingen scheint. Das Verhalten der Anhydride z. B. giebt besonders Stützen für diese Meinung. Auch liegen keine Substanzen vor, welche gute Leiter sind, ohne leicht durch chemische Reactionen zersetzt zu werden. Der jetzt von immer mehr Physikern getheilten Ansicht, dass das Leitungsvermögen für Elektricität nicht als einfache Function der chemischen Zusammensetzung betrachtet werden kann, wird also durch des Vfs. Versuche eine neue Grundlage geliefert. Ein ähnliches Resultat für eine andere Gattung von Körpern, nämlich geschmolzene Salze, Verbindungen also, welche auch ohne Lösungsmittel flüssig sind, ist von BRAUN (POGG. Ann. 154. 195) experimentell festgestellt, indem er angiebt, dass ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit mit sonstigen physikalischen oder chemischen Eigenschaften (Moleculargewicht, Molecularvolumen, Valenz der Metalle des Salzes) nicht erkennbar ist. Der Hauptsatz der Hittorf'schen Theorie der Elektrolyse, wonach mit der Schwierigkeit des Austausches der Bestandtheile der Leitungswiderstand der Elektrolyte zusammenhängt, wird durch des Vfs. Versuche durchaus nicht bestätigt. HITTORF hat die Verbindungen immer in gelöstem Zustande der Prüfung ausgesetzt, und eben daher muss es bedenklich sein, bestimmte Schlussfolgerungen über das Leitungsvermögen dieser Körper daraus abzuleiten. Neuerdings haben F. KOHLRAUSCH, HERWIG und Andere nachgewiesen, dass schlechtleitende Flüssigkeiten durch Mischung mit anderen Körpern (auch wenn diese schlechte Leiter sind) besser leitend werden. Ausserdem haben wir in dem Mercaptan, der Untersalpetersäure, dem Schwefel-

kohlenstoff, den organischen Metallradicalen etc. Beispiele von Verbindungen, welche mit Salzen, Säuren oder Wasser leicht ihre Bestandtheile auswechseln und doch sich den bedeutendsten elektromotorischen Kräften gegenüber als sehr schlechte Leiter verhalten. Eine neuere Ansicht, welche von G. Wiedemann und nach ihm von F. Kohlrausch auf ihre Versuche begründet ist, zieht hauptsächlich die mechanischen Vorgänge bei der Elektrolyse in Betracht, wie Reibung der Moleküle an einander, Ueberführung der Jonen mit verschiedener Geschwindigkeit etc., welche Punkte bei anderen Theorien wohl ganz im Hintergrunde bleiben. Der grosse Leitungswiderstand der Flüssigkeiten wird demnächst aus dem häufigen Zusammentreffen der Bestandtheile erklärt. Das Lösungsmittel giebt Gelegenheit, dass die Theilchen einen grossen Weg zurücklegen können, bevor sie, an einander vorübergehend, sich wieder vereinigen. Es wird dabei erwähnt, dass wir keine einzige Flüssigkeit kennen, welche bei gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Elektrolyt (Pogg. Ann. **157**. 253) wäre. Des Vfs. Versuche jedoch lassen das flüssige Ammoniak und die flüssige Cyanwasserstoffsäure als solche erkennen, welche schon von mässigen galvanischen Strömen deutlich zersetzt werden. Wenn auch Gründe für diese Annahme vorhanden sein konnten* und die übrigen Versuche darauf hindeuten, dass Flüssigkeiten allgemein den sehr schlechten Leitern angehören; auch durch die obige Annahme die auffallende Erscheinung der Verringerung des Widerstandes bei der Mischung von schlechtleitenden Verbindungen erklärt wird, so lässt sich doch damit nicht in Einklang bringen, dass ein geschmolzenes Salz trotzdem ein guter Leiter ist; z. B. das Chlorsilber. Hier liegt der Schmelzpunkt weit unter der Zersetzungstemperatur; also liegt kein triftiger Grund vor, die bessere Leitung in der Auflockerung der Verwandtschaft durch Wärme zu suchen, und doch müssen die Theilchen hier wenigstens ebenso zusammentreffen, als in einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung.

Schwierig ist es auch, wenn die Lösung als eine der Bedingungen für das chemische Leitungsvermögen gelten soll, sich Verbindungen vorzustellen, welche schon in fester Form elektrolysirt werden, wie die Haloidverbindungen des Bleies (E. Wiedemann, Pogg. Ann. **154**. 319), das Zinkoxyd, das Schwefelantimon und das Realgar (Lapschin u. Tichanowitsch), bei deren Elektrolyse das ausgeschiedene Zink und der Schwefel sich in der Luft entzündeten. Es ist wohl die Meinung ausgesprochen worden, dass die Anwendung ausserordentlich grosser elektromotorischer Kräfte auch die für den galvanischen Strom einer gewöhnlichen galvanischen Batterie isolirenden Verbindungen elektrolytische Leitung annehmen würden. Der höchst bedeutende Strom von Warren de la Rue's Chlorsilber-Batterie bewirkt indess noch keine deutliche Elektrolyse von Verbindungen, welche sich am meisten isolirend gezeigt hatten, sondern lässt diese zweifelhaft. Doch muss aus der wellenartigen Bewegung der Flüssigkeit ein wirklicher Durchgang der Elektricität geschlossen werden. Es ist dem Vf. gelungen, dieselben Erscheinungen auch mit mässigen Inductionsströmen eines Ruhmkorff'schen Inductoriums, ebenso wie mit dem Entladungsstrome einer kräftigen Elektrisirmaschine in Flüssigkeiten bei einem gewissen Grade von Isolirung und bei einer bestimmten Entfernung der Elektroden hervorzubringen. Diese besondere Art von Fortpflanzung der Elektricität ist also mit einfacheren Hülfsmitteln zu beobachten, als Vf Anfangs glaubte. Lapschin und Tichanowitsch (Bull. de l'Ac. de St. Pétersb. **4**. 1861) theilen mit, dass nur bei Aether mit 900 Elementen eine wellenförmige Bewegung von Kohle zum Zinkpole stattfand. Weitere Experimente hierüber gedenkt Vf. später mitzutheilen; nur bemerkt er noch, dass dadurch ein neuer Beweis gegen die Existenz einer sog. metallischen Leitung bei zusammengesetzten Körpern geliefert wird, da auch sehr starke galvanische Ströme in gleicher Art, wie die Inductionsströme, durch schlechtleitende Flüssigkeiten hindurchgeleitet werden; und wir müssen dann die Leitung als schnell aufeinander folgende Selbstentladungen eines Condensators betrachten, wobei die Flüssigkeitsschicht zwischen den Elektroden die Rolle des Isolators spielt und die Elektroden die Belegungen bilden. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 161.)

J. W. Giltay, Ein *neuer Quecksilbercommutator*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 314.)

3. Anorganische Chemie.

Jul. Philipp, Ueber *grünes und blaues Ultramarin*. 2. Mitth. Forts. von 1877. 98. (Ann. Chem. **181**. 1.)

L. F. Nilson und **O. Pettersson**, Ueber die *specifische Wärme des Berylliums*. Das

---

* F. Kohlrausch hat, bevor er von des Vfs. Versuchen in Kenntniss gesetzt war, die Vermuthung ausgesprochen, dass flüssige Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff isolirend würden; Vf. hat dieses vollständig bestätigt gefunden. Dagegen zählte er Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak zu den schlechtesten Leitern; im condensirten Zustande zeigen sie sich bei des Vfs. Versuchen als sehr gute Leiter und Elektrolyte. Dieses entgegengesetzte Verhalten ist sehr auffallend.

Beryllium gehört nicht der Magnesium-, sondern vielmehr der Aluminiumgruppe mit dem Atomgewichte Be = 13,8 an. Dem Sesquioxyd kommt die Formel Be_2O_3 zu, und die spec. Wärme des Metalles ist gleich 0,4079. (Ber. Chem. Ges. 11. 381.)

H. Moissan, Ueber *zwei allotropische Modificationen des magnetischen Eisenoxydes*. Wird Eisensesquioxyd in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenoxyd auf 350 bis 440° erwärmt, so verwandelt es sich in einigen Stunden in Magneteisenoxyd. Dasselbe ist identisch mit dem, welches durch Calciniren des Magneteisenoxydhydrates bei 300° in einem indifferenten Gase oder auch durch Zersetzung von kohlensaurem Eisen oder Glühen von pyrophorischem Eisenoxydul bei dunkler Rothgluth entsteht. Allein es ist sehr verschieden von dem, welches man bei höherer Temperatur erhält, sei es durch Zersetzung von Wasser durch rothglühendes Eisen, sei es durch Verbrennen von Eisen in Sauerstoff oder durch Zersetzung von Sesquioxyd bei lebhafter Rothgluth. Das Magneteisenoxyd, Fe_3O_4, ist immer schwarz und wird vom Magnet stark angezogen; aber dasjenige, welches bei niedrigerer Temperatur in der angegebenen Weise erzeugt wird, hat eine Dichte von 4,86, wird durch conc. Salpetersäure angegriffen, ist noch oxydirbar u. verwandelt sich durch Rösten in Eisensesquioxyd. Das Magneteisenoxyd dagegen, welches bei höheren Temperaturen dargestellt ist, verwandelt sich durch Glühen an der Luft nicht in Sesquioxyd, wird nicht durch conc. Salpetersäure angegriffen und seine Dichte beträgt 5—5,09. Diese Varietät ist es, welche die Körner des Meteorstaubes bildet. In einer früheren Mittheilung hat Vf. die Existenz zweier allotropischen Modificationen des Eisenoxyduls nachgewiesen: eine pyrophorische, welche bei 350—450° erhalten wird, und die andere nicht pyrophorische, welche sich nur bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200° bildet (Debray). Die erste Varietät verwandelt sich bei der Oxydation in Eisensesquioxyd, die zweite giebt nur Magneteisenoxyd, welches identisch mit dem bei höherer Temperatur gebildeten ist. Wenn man pyrophorisches Eisenoxydul, welches sich bei Berührung mit Luft in Sesquioxyd verwandelt, in einem Kohlensäurestrome auf Dunkelrothgluth erhitzt, so oxydirt es sich auf Kosten der Kohlensäure zu Magneteisenoxyd unter Entwickelung von Kohlenoxyd, und zwar ist in diesem Falle das erhaltene Product übereinstimmend mit dem bei niederer Temperatur entstehenden Oxyde. Erhitzt man Magnetoxyd, welches bei 350° dargestellt wurde, in einem Strome von Stickstoff auf helle Rothgluth, so backt es zusammen, verändert seine Dichte, ist nicht mehr in Sesquioxyd zu verwandeln, kurz, es nimmt alle Eigenschaften des bei 1200° entstandenen Magnetoxydes an. Das Resultat ist dasselbe, wenn man statt Stickstoff Kohlensäure anwendet, weil nach den Versuchen von Grunes (1872. 354) in einer stark erhitzten Kohlensäureatmosphäre nur Magnetoxyd entstehen kann. (C. r. 86. 600.)

Lecoq de Boisbaudran und **E. Jungfleisch**, *Neue Beobachtungen über das Gallium*. Man erhält das Metall in Form von Krystallen, wenn man es etwa 10—15° unter seinen Schmelzpunkt abkühlt und mittels eines Platindrahtes ein daran befestigtes Stück Gallium eintaucht. Nach 3—10 Secunden sieht man Oktaëder entstehen, welche an ihren Spitzen sehr schwache Abstumpfungen durch die Basis *p* zeigen. Werden die Krystalle nicht rasch aus dem geschmolzenen Metalle entfernt, so erhitzt es sich bis gegen seinen Schmelzpunkt, die Erstarrung verlangsamt sich und die Basis *p* entwickelt sich stärker, wodurch breite Tafeln entstehen. Obwohl die Krystalle sehr glänzend sind, so lassen sie sich doch nur schwer messen, weil die Flächen etwas abgerundet sind. Das Gallium ist hart und wenig hämmerbar; es plattet sich zwar auf dem Ambosse etwas aus, aber zerfällt dann bald in Körner. Die Festigkeit ist nicht unbedeutend, selbst in der Nähe des Schmelzpunktes. Dünne Blätter lassen sich mehrmals hin- und herbiegen, ohne zu brechen, aber ein Stoss oder eine rasche Biegung veranlasst einen Bruch nach der Richtung der Spaltungsflächen. Die Herstellung dünner Blätter gelang nur durch Giessen zwischen erwärmte Spiegelglasscheiben. Nach der Abkühlung und Erstarrung lässt sich das Metall leicht von den Glasplatten trennen, besonders unter Wasser. Trotz der relativ grossen Härte giebt das Gallium doch auf Papier einen deutlich blaugrauen Strich. Es bewahrt seinen Glanz an der Luft selbst in einem Laboratorium, dessen Luft mit sauren Dämpfen beladen ist. Es bleibt auch in siedendem Wasser blank. In geschmolzenem Zustande hat es eine fast silberweisse Farbe; auf die Aenderung der Farbe beim Erstarren ist bereits früher hingewiesen worden; aber nachdem es gelungen war, grosse glänzende Blätter in der beschriebenen Weise herzustellen, konnte man die schön blaugrüne Farbe, mit der das Licht zwischen zwei solchen polirten Flächen reflectirt wird, noch genauer beobachten. Das durch Elektrolyse einer Kalilösung hergestellte krystallisirte Gallium decrepitirt, wenn man es in heisses Wasser wirft, unter Ausstossung kleiner Gasbläschen. Durch Elektrolyse einer über 30° erwärmten Lösung wurde das Metall nicht selten, namentlich gegen das Ende der Operation, im teigartigen Zustande erhalten; in warmem Wasser blähte es sich ganz ähnlich wie das Ammoniumamalgam auf. Knetet man es in diesem Zustande in Wasser von 40°, so zieht es sich zusammen und geht schliesslich in gewöhnliches flüssiges Gallium über. Die Vff. glauben, dass in solchen Fällen etwas Alkalimetall mit reducirt wird, welches dann mit dem Gallium eine Legirung bildet. Das elektrolytische Gallium enthält immer etwas Zink, welches man durch länger fortgesetzte Agitation in warmem durch Salzsäure angesäuerten Wasser ent-

fernt. Schon bei den ersten Beobachtungen über dieses Metall fiel die Löslichkeit des Oxydes in Ammoniak auf. Die Vff. haben wiederholt constatirt, dass diese Löslichkeit in der That sehr beträchtlich ist. Von Chlor wird das Gallium in der Kälte lebhaft angegriffen unter Entwickelung von Wärme. Das Product ist kaum gelblich gefärbt und würde wahrscheinlich bei vollständiger Reinheit des Metalles farblos sein; es ist krystallinisch, leicht schmelzbar (70—76°) und leicht flüchtig; es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Die Einwirkung von Brom ist weniger energisch als die des Chlors, doch beginnt sie ebenfalls in der Kälte unter Wärmeentwickelung. Das Bromid ist weiss und krystallinisch, zerfliesslich, schmelzbar und flüchtig, aber weniger als das Chlorid. Um das Jodid zu erhalten, muss man gelinde erwärmen. Es bildet sich langsamer als die beiden anderen Haloidverbindungen, ist krystallinisch und würde ohne Zweifel im reinen Zustande farblos sein, aber es hält leicht Spuren von Jod zurück und scheint sich übrigens beim Erwärmen theilweise zu zersetzen. Es ist schmelzbar und flüchtig, aber weniger als das Bromid. Sein Siedepunkt liegt beträchtlich höher als der des Jods, von dem man es deshalb durch Destillation in einem indifferenten Gase trennen kann. (C. r. **86**. 577.)

G. Bong, Ueber *Mangan-* und *Chromblau*. Das Manganblau wird erhalten, wenn man Kieselsäure und irgend eine Manganverbindung mit Baryt oder einem Gemenge von Natron und Kalk in einer oxydirenden Atmosphäre glüht. — Ein Chromblau erhält man durch Glühen von 15 Thln. Borsäure, 15 Thonerde, 20 kohlens. Magnesia u. 2 Thln. chromsaurem Baryt. Die Masse ist nach dem Glühen rosa, färbt aber die Porcellanmasse blau. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 199. 201.)

4. Organische Chemie.

R. Hermann, Untersuchungen über die *Atomvolume und spec. Gew. organischer Verbindungen*. Forts. von 1876 564. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 49.)

E. Demole, *Umwandlung der bromirten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in Säurebromide der fetten Reihe durch Addition von Sauerstoff*. (C. r. **86**. 542; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 204; C.-Bl. 1878. 227.)

J. A. Le Bel, Ueber den *Amylalkohol*. Vf. hat beobachtet, dass der Amylalkohol, welchen man durch Fractioniren des käuflichen Butyl- und Propylalkohols erhält, ein um mehr als die Hälfte grösseres Rotationsvermögen erlangt als das käufliche Product. Dies erklärt sich, wenn man annimmt, dass der active Amylalkohol bei niedrigerer Temperatur eine grössere Spannung besitzt als der inactive. Man kann daher beide durch Destillation im Vacuum trennen. In der That betrug das Rotationsvermögen der ersten Fraction $-2°14'$ für 10 ccm und das der letzten Fraction $-1°42'$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 194.)

E. Schmidt und **J. Berendes**, Zur Kenntniss der *flüchtigen Säuren des Crotonöles*. (Ann. Chem. **191**. 94; C.-Bl. 1877. 418.)

L. Balbiano, Untersuchungen über die *Chlorbuttersäure*. Wird Chlorbuttersäureäther durch die theoretisch erforderliche Menge von weingeistigem oder wässerigem Kalihydrat bei einer Temperatur von unterhalb 50°, oder auch durch Barytwasser zersetzt, so entsteht feste Crotonsäure vom Schmelzpunkte 71° neben einer geringen Menge von Oxybuttersäure. Zink- und Bariumsalz dieser letzteren, mittels der Carbonate dargestellt, sind sehr lösliche, zerfliessliche Verbindungen, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Das wenig lösliche Silbersalz krystallisirt in verfilzten feinen Nadeln. Das Natronsalz kann aus absolutem Weingeiste in farblosen Krystallkrusten erhalten werden. Wird das Natronsalz durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Aether behandelt, so hinterlässt der Aether beim Verdunsten eine in Wasser und Alkohol sehr lösliche dickflüssige Masse, welche auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirt. Die entstandene Oxybuttersäure scheint identisch zu sein mit der Säure β, welche Wislicenus durch Hydrogenation der Acetylessigsäure und Markownikoff durch Verseifung des Cyanhydrins $CH_3—CH.OH—CH_2CN$ erhielt und der als Ausgangspunkt dienende Chlorbuttersäureäther hätte hiernach die Constitution $\beta CH_3—CH.Cl—CH_2—CO_2.C_2H_5$ und nicht diejenige $\alpha CH_3—CH_2—CHCl—CO_2.C_2H_5$, während die Formel $\gamma CH_2Cl—CH_2—CH_2—CO_2.C_2H_5$ bereits durch die Umwandlung in feste Crotons. ausgeschlossen ist. Für die Formel β spricht auch die Leichtigkeit, womit durch Alkalien und alkalische Erden Crotonsäure gebildet wird, sofern Wislicenus nachgewiesen hat, dass die β-Oxybuttersäure schon bei 120° unter Wasserverlust in Crotonsäure übergeht.

Bei Einwirkung von überschüssigem weingeistigen Ammoniak auf Chlorbuttersäureäther erhielt Balbiano das Amid der β-Amidobuttersäure $CH_3—CH.NH_2—CH_2—CO.ONH_2$, welches als in orangefarbenen Tafeln krystallisirendes Chloroplatinat abgeschieden wurde. Letzteres ist kaum in Alkohol und Aether löslich, aber es kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Es soll daraus die β-Amidobuttersäure dargestellt werden. Die Isochlorbuttersäure soll in ganz derselben Richtung hin untersucht werden. Tritt das Chlor etwa in die Gruppe CH der Isobuttersäure ein, so kann die Bildung einer mit der Acetons. von Städeler und mit der Isooxybuttersäure von Markownikoff identischen Oxysäure er-

wartet werden, welche dann in ähnlicher Weise zu entsprechenden Amidosäuren gelangen lassen wird. (Ber. Chem. Ges. **11**. 348.)

J. Stolnikoff, Ueber die *Wirkung der Fäulniss auf Leucinsäure*. Die zu den Versuchen dienende Leucinsäure war aus käuflicher Capronsäure dargestellt worden. Ihr Calciumsalz wurde mit kohlens. Calcium und feuchtem, etwas gefaultem Fibrin in einen Kolben gebracht, dieser mit Wasser gefüllt und so vorgerichtet, dass man die entweichenden Gase gut auffangen konnte. Die Versuche dauerten 2 Monate (Sommertemperatur). Von dem Gase wurden vier Proben untersucht. Dasselbe bestand aus 65,40 bis 84,78 CO_2, 8,34 bis 26,80 N, 4,29 bis 6,82 CH_4 und 0,92 bis 1,46 H. Im Kolben fanden sich Capronsäure, Buttersäure u. Essigsäure. Hiernach wird ein Theil der Leucinsäure zu Capronsäure reducirt; ein anderer, und zwar der grössere geht unter Entwickelung von Kohlensäure, Wasserstoff und Sumpfgas in Buttersäure und Essigsäure über. Die Spaltung der Milchsäure durch Fäulnissferment in Buttersäure und Kohlensäure ist analog; es tritt aber hierbei kein Sumpfgas auf. (Ztschr. f. physiol. Chem. **1**. 345.)

H. Beckurts und **R. Otto**, Zur Frage der *Bildung von α-Dichlorpropionsäure aus Brenztraubensäure*. Die Versuche der Vff. ergaben, dass die α-Dichlorpropionsäure aus Brenztraubensäure durch Einwirkung von PCl_5 auf keinem glatt verlaufenden Processe beruht und dass es deshalb, wenn auch α-Dichlorpropionsäure als ein wesentliches Zersetzungsproduct auftritt, mindestens gewagt sein würde, die Brenztraubensäure bestimmt als eine Ketonsäure von der Structur $CH_3—CO—COOH$ aufzufassen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 386.)

Ad. Claus, Ueber die *Einführung von Cyangruppen in organische Verbindungen* und die *Zersetzung organischer Cyanide*. (Ann. Chem. **191**. 33; C.-Bl. 1875. 151; 1876. 243; 1877. 452.)

O. Mertens, Ueber einige *Säurecyamide*. 1. *Acetylcyamid*: Silberacetylcyamid, Natriumacetylcyamid, Kaliumacetylcyamid, Diacetylcyamid. 2. *Butyrylcyamid*: Natriumbutyrylcyamid. 3. *Valerylcyamid*. 4. *Einwirkung von Lactid auf Natrium- und Kaliumcyamid*. — Diese Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Natriumcyamid und Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Aether, geben Natriumacetylcyamid, essigs. Natron und Cyanamid. 2. Natriumacetylcyamid und salpeters. Silber geben Silberacetylcyamid und salpeters. Natron. 3. Silberacetylcyamid mit Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Aether zerlegt, giebt Acetylcyamid und Schwefelsilber. 4. Silberacetylcyamid und Chlornatrium geben Natriumacetylcyamid und Chlorsilber. 5. Silberacetylcyamid und Chloracetyl, bei Gegenwart von Aether, geben Diacetylcyamid u. Chlorsilber. 6. Kupfercyamid und Chloracetyl, bei Gegenwart von Aether, geben Acetylharnstoff und Kupferchlorid. 7. Buttersäureanhydrid und Natriumcyamid, bei Gegenwart von Aether, geben Natriumbutyrylcyamid, butters. Natron und Cyanamid. 8. Natriumbutyrylcyamid und salpetersaures Silber geben Silberbutyrylcyamid und salpeters. Natron, während umgekehrt Silberbutyrylcyamid und Chlornatrium Natriumbutyrylcyamid und Chlorsilber geben. 9. Valeriansäureanhydrid und Natriumcyamid, bei Gegenwart von Aether, geben Natriumvalerylcyamid, valerians. Natron und Cyanamid. 10. Natriumvalerylcyamid und salpeters. Silber geben Silbervalerylcyamid und salpeters. Natron. 11. Silbervalerylcyamid mit Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Aether zerlegt, giebt Valerylcyamid u. Schwefelsilber. 12. Lactid und Kaliumcyamid, bei Gegenwart von Alkohol, geben Lactocyamid und äthylmilchsaures Kali (?). 13. Lactocyamid und salpeters. Silber geben bei Gegenwart von Ammoniak Silberlactocyamid und salpeters. Ammon. 14. Sämmtliche untersuchte Säurecyamide sind mit Ausnahme des Lactocyamids, das sich mehr dem Dicyandiamid nähert, stark saurer Natur, gerade wie Basseler's Cyamidokohlensäureäther.

Im Allgemeinen zeigen die untersuchten Säurecyamide und ihre Derivate grosse Aehnlichkeit mit dem Cyanamid und dessen Verbindungen, so dass jetzt der Rückschluss nicht ganz ungerechtfertigt erscheint, dass nämlich solche Körper, welche nicht ein analoges Verhalten zeigen, auch nicht als Derivate des Cyanamides angesehen werden dürfen. (J. f. pr. Chem. [N. F.] **17**. 1.)

E. v. Gerichten, Ueber das *Chlorcymol aus Thymol* und damit in naher Beziehung stehende Körper. (Ber. Chem. Ges. **11**. 364.)

K. Zulkowsky, Ueber die *Bestandtheile des Corallins*. Bezug nehmend auf seine frühere Mittheilung (1877. 323) bestätigt Vf., dass in dem von ihm untersuchten Corallin das Aurin, $C_{20}H_{14}O_3$, von Dale u. Schorlemmer nicht enthalten war. Dagegen wurden folgende Bestandtheile isolirt: 1. Ein grosskrystallisirter granatrother Körper mit blauem Flächenschimmer, ohne Metallglanz. Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_3$. 2. Ein Abkömmling dieses Körpers, in kleinen violetten Nadeln auftretend, mit einem bedeutenden Krystallisationsvermögen begabt, in der Hitze leicht zersetzbar. Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_3$. 3. Eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, grün und metallglänzend. Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_3$. 4. Das Hydroproduct des vorigen Körpers. Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_3$. 5. Ein harzartiger amorpher Körper; in reinem Zustande farblos, matt röthlich gefärbt. 6. Das Oxydationsproduct des vorigen; ein tiefrothes amorphes Pulver, etwas Metallglanz zeigend; in seinen Eigenschaften übereinstimmend mit jener Verbindung, welche Baeyer aus Phtalideïn und

Phenol erhielt und dessen Aehnlichkeit mit Rosolsäure derselbe ausdrücklich hervorhebt. (Ber. Chem. Ges. 11. 391.)

C. Böttinger, Ueber *Sulphoparabrombenzoësäure.* (Ann. Chem. **191.** 13; C.-Bl. 1876. 740.)

Th. Cöllen, Ueber die *Sulphoparachlorbenzoësäure.* (Ann. Chem. **191.** 29; C.-Bl. 1876. 549. 740.)

Osc. Jacobsen, *Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren.* Aus jedem der kürzlich vom Vf. beschriebenen vier Xylole (S. 179) wird durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd je eine Oxytoluylsäure und eine Oxyphtalsäure erhalten. Die vorliegende Mittheilung bezieht sich auf diejenigen Oxysäuren, welche auf diesem Wege aus flüssigem 1, 3, 4-Metaxylenol erhalten werden. Die betreffende Oxytoluylsäure bildet aus heissem Wasser krystallisirt sehr lange flache biegsame Nadeln, die bei 149° (corr. 151°) schmelzen. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser nur wenig, in der Hitze reichlicher löslich. Aus der heissen Lösung in Petroleumäther wird die Säure beim Erkalten in langen feinen Nadeln bis auf die letzte Spur ausgeschieden. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine intensiv blauviolette Färbung. Da in dem 1, 3, 4-Metaxylenol die beiden Methylgruppen die Stellung 1 und 3 haben, so kann sich in der daraus gebildeten Oxytoluylsäure die CO_2H-Gruppe nur in der Stellung 1 oder 3 befinden. Das erhaltene Product war aber, wie Vf. zeigt, kein Gemenge, sondern eine einheitliche Substanz. Es wird durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 165—180° in Kohlensäure und Kresol gespalten. Letzteres schmilzt bei 35° und wird durch Kaliumhydroxyd zu Paraoxybenzoësäure oxydirt. Demnach erklärt Vf. die Oxytoluylsäure für identisch mit derjenigen, welche Engelhardt und Latschinoff durch die Kolbe'sche Reaction aus ihrem α-Kresol (Parakresol) dargestellt und auch durch Schmelzen von rohem xylolsulphonsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd erhalten haben. In der Voraussetzung, dass sie bei dieser Reaction aus einem Metaxylenol entstanden sei, hat schon Fittica für diese Oxytoluylsäure diejenige Constitution für wahrscheinlich erklärt, welche nunmehr bewiesen ist. Vf. macht hierbei auf eine auffallende Umsetzung aufmerksam, welche die Oxytoluylsäure erleidet, wenn man ihr Calciumsalz mit überschüssigem Kalke destillirt. In diesem Falle entsteht nämlich Orthokresol, welches beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd nur Salicylsäure giebt. — Die neben der Oxytoluylsäure aus dem Metaxylenol entstehende Oxyisophtalsäure bildet aus Weingeist krystallisirt, kleine derbe prismatische Krystalle, ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich und braucht bei 100° zur Lösung 150—160 Thle. Wasser; in Alkohol ist sie sehr leicht, weniger leicht in Aether und gar nicht in Chloroform löslich. Ihre kalte verdünnte wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid intensiv kirschroth (nicht violett) gefärbt; Schmelzp. 283—285° (corr.). Es wurden verschiedene Salze, der Methyläther, der Diäthyläther und das Amid dargestellt. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure lässt sich eine successive Abspaltung der beiden Carboxylgruppen nicht bewirken, sondern beide spalten sich bei 180° gleichzeitig unter Bildung von Phenol. Die Säure ist zweifellos identisch mit der von Ost (1876. 676) aus Salicylsäure und Kohlensäure erhaltenen Orthophenoldicarbonsäure sowie mit der α-Oxyisophtalsäure von Tiemann und Reimer (1877. 758). — Wie durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd aus dem flüssigen Metaxylenol die bei 149° schmelzende Oxytoluylsäure und die α-Oxyisophtalsäure entstehen, so bildet sich auf gleiche Weise aus dem Paraxylenol eine bei 174° schmelzende Oxytoluylsäure und die bereits von Burkhardt beschriebene Oxyterephtalsäure; aus dem 1, 2, 4-Orthoxylenol eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure und eine Oxyphtalsäure, die mit der von Baeyer dargestellten nicht identisch ist. Auf diese Säuren wird Vf. zurückkommen. (Ber. Chem. Ges. 11. 374.)

G. Wälchli, Ueber die *Darstellung des Indols.* Baeyer und Caro machten (in der 1877. 584 cit. Abh.) die Beobachtung, dass Indol und Pikrinsäure, beide in Benzol gelöst, eine schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung des Indols geben, aus welcher Verbindung dann das Indol durch Destillation mit Ammoniak isolirt werden kann. Nencki theilte dem Vf. mit, dass auch aus den Destillaten von Eiweissfäulniss das Indol durch Pikrinsäure gefällt werden kann, nur müssen die Destillate vorher stark mit Salzsäure angesäuert werden. Da durch diese Methode der Indolbereitung aus der Fäulniss sich die Extraction mit Aether umgehen liesse, hat Vf. folgende Versuche angestellt. 784,8 g Ochsenpankreas herauspräparirt und fein zerhackt wurden 6 Mal 24 Stunden bei 35 bis 40° mit 5 l Wasser digerirt, sodann die Flüssigkeit ohne vorheriges Ansäuern destillirt. Das Destillat wurde nun mit conc. Pikrinsäure versetzt, nachdem es vorher mit HCl stark angesäuert war. Das abgeschiedene und bis zum constanten Gewichte über Schwefelsäure getrocknete pikrinsaure Indol wog 0,519 g. In einem zweiten Versuche nahm Vf. 1072,5 g gereinigtes Pankreas und verfuhr genau wie oben, nur mit der Modification, dass die gefaulte Masse vor dem Destilliren mit Essigsäure angesäuert wurde. Man erhielt so 0,4252 g der Indolpikrinsäureverbindung. In allen Fällen ist die Ausfällung keine vollständige, da die Filtrate noch stark nach Indol rochen; auch erhält man bei der Destillation der Pikrinsäureverbindung mit wässerigem Ammoniak verhältnissmässig nur wenig Indol, so dass die frühere Methode,

Extraction mit Aether, was die Ausbeute anbetrifft, vortheilhafter ist. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 77.)

F. V. Spitzer, Vorläufige Mittheilung über ein *neues Campherchlorid*. Wird die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher bei Beginn und während des Verlaufes unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung geleitet, so erhält man nahezu reines Campherdichlorid, welches bei 150—155° schmilzt, sich also von dem durch Praundler beschriebenen (Schmelp. 70°) unterscheidet. Vf. wird beide Verbindungen vergleichen. (Ber. Chem. Ges. 11. 363.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

v. Mering und Musculus, Ueber die *Einwirkung von Speichel- und Pankreasferment auf Glykogen und Stärke*. Die Thatsache, dass bei Gegenwart von Diastase (Malz) aus Stärke Maltose und kein Traubenzucker gebildet wird, liess vermuthen, dass auch unter dem Einflusse von anderen Fermenten (Speichel und Pankreassaft) aus Stärke oder Glykogen Maltose entsteht. Diese Vermuthung erwies sich durch wiederholt angestellte Versuche als richtig. Speichel verwandelt sowohl Amylum wie Glykogen in Dextrin und Maltose; Traubenzucker entsteht hierbei nicht. Pankreasferment verwandelt sowohl Stärke wie Glykogen in Dextrin, Maltose und Traubenzucker. (Z. f. physiol. Chem. 1. 395.)

L. J. van der Harst, Ein *diastatisches und peptonbildendes Ferment in den Gartenbohnen*. Vf. stellte durch seine Versuche fest, dass in den keimenden Samen von Phaseolus vulgaris L. ein durch Glycerin extrahirbares Ferment vorkommt, welches die Fähigkeit besitzt, Eiweissstoffe in Peptone, Stärkemehl in Glykose umzusetzen, und welches sich ausschliesslich in den Samenlappen findet. Die Bohnen wurden so lange keimen gelassen, bis die Wurzeln (zusammen mit dem hypocotylen Gliede) eine Länge von 1—2½ cm erreicht hatten. Dann wurden die Cotyledonen sorgfältig abgeschnitten und aus diesen sowie aus den jungen Pflanzen Glycerinextracte dargestellt. Zuerst wurden Versuche mit reinem aus Pferdeblut gewonnenen Fibrin ausgeführt, welches man mit 0,2proc. Salzsäure übergoss und in dem einen Falle mit einer kleinen Menge des aus den Cotyledonen, in dem anderen Falle mit der gleichen Menge des aus den Pflanzen gewonnenen Extractes versetzte; ein dritter Versuch wurde der Vergleichung halber mit reinem Glycerin ausgeführt. Nach 12stündiger Einwirkung wurden die Flüssigkeiten untersucht, wobei sich ergab, dass nur das Extract der Cotyledonen die Fähigkeit besass, aus dem Fibrin Pepton zu bilden. Versuche mit Stärkemehlbrei ergaben, dass die Stärke unter dem Einflusse des Fermentes rasch in Zucker übergeführt wurde. Auch Albumin wurde peptonisirt, doch weit langsamer. Krystallinische Umsetzungsproducte, wie Asparagin oder Leucin, konnten neben Peptonen in den Fermentflüssigkeiten nicht nachgewiesen werden. (Maandblad 7; Naturforscher 11. 108.)

J. Stolnikoff, Ueber die *Wirkung der Galle auf die Fäulniss von Fibrin und Fett*. Fibrin theils mit theils ohne Fett wurde, für sich oder mit Galle versetzt, im abgeschlossenen Raume faulen gelassen und die gebildeten Producte nach zwei Monaten (Sommertemperatur) untersucht. Zur Vergleichung wurde Galle nur mit Wasser verdünnt. Letztere zeigte gar keine, die Mischung von Fibrin und Fett ohne Galle die reichlichste Gasentwickelung. Zuerst wurde aber Gasentwickelung beobachtet von der Mischung von Fibrin, Fett und Galle. Die entwickelten Gase zeigten keine wesentliche Verschiedenheit, alle enthielten ein wenig brennbares Gas (0,8 bis 5 p. c.) neben um so weniger Stickstoff, je mehr die Gasentwickelung fortgeschritten war. Der Stickstoff stammte noch aus der atmosphärischen Luft, die im Kolben zurückgeblieben war. Im Uebrigen bestand das Gas nur aus Kohlensäure (bis über 92 p. c.). Als die Kolben geöffnet waren und der Inhalt untersucht wurde, zeigten sich die Gallensäuren in Cholalsäure, Taurin und Glykokoll gespalten und die Fette grösstentheils in die Calciumverbindung der fetten Säure umgewandelt; die Zersetzungsproducte des Fibrins wurden nicht weiter untersucht. Die Galle vermag also vielleicht die Fäulniss um sehr kurze Zeit zu verzögern, aber nicht aufzuheben, sie fault selbst ohne Schwierigkeit, aber zunächst ohne bemerkbare Gasentwickelung. Ihre Wirkung im Darmkanale ist durch Hinderung der Fäulniss nicht zu erklären und es wird um so wahrscheinlicher, dass sie die Resorption der Stoffe begünstigt, die, im Darmkanale länger verbleibend, der Fäulniss unterliegen müssen. (Ztschr. f. physiol. Chem. 1. 343.)

Ch. Richet, Ueber die *Milchsäuregährung des Milchzuckers*. Diese Gährung nimmt je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Formen an, wenn man Milch in einem auf 40° erwärmten Raume stehen lässt, so wird sie sauer, gerinnt und erlangt schliesslich eine Acidität, welche nicht mehr zunimmt. Dieses Maximum entspricht 1,6 Milchsäure für 100 Milch. Setzt man der frischen Milch einige Tropfen Salz- oder Schwefelsäure zu, so dass die Activität des Gemenges 1 g Milchsäure entspricht, so wird die Gährung vollständig verhindert und es entsteht keine Spur von Säure. Setzt man aber an Stelle der Mineralsäure sauren Magensaft zu, welcher das Caseïn coagulirt und dann wieder löst, so schreitet die Milchsäuregährung mit ausserordentlicher Raschheit fort und in weniger als 24 Stunden erreicht die Milch eine Acidität, welche sie ohne jenen Zusatz kaum nach Ablauf einer

Woche erreicht. Nach 4—5 Tagen entspricht die Acidität 4 g Milchsäure, eine Höhe, welche unter anderen Umständen nie erreicht wird. Man kann daher den Stillstand der Milchsäuregährung im ersten Falle nicht durch die Annahme erklären, dass das Milchsäureferment in einem Mittel, dessen Acidität 1,6 oder 2 beträgt nicht leben könnte, weil es in einem Mittel von der Acidität 4 vegetirt, und man muss deshalb nach einer anderen Erklärung suchen. Die einfachste und wahrscheinlichste Erklärung ist die, dass das durch den Magensaft gelöste Caseïn zur Ernährung des Fermentes dient, eine Annahme, welche zwar von verschiedenen Autoren bereits aufgestellt, aber noch nicht streng bewiesen ist. Dieselbe lässt sich direct beweisen, wenn man die durch Lab coagulirte Milch filtrirt. Die Molken, welche alle Lactose enthalten, gähren weiter, aber ihre Acidität übersteigt niemals 1,6. Andererseits gährt das von der Lactose befreite Caseïn und giebt ausser anderen Zersetzungsproducten Milchsäure und Buttersäure. Deshalb gährt die nicht filtrirte Milch besser als die filtrirte. Als man nach Ablauf von 6 Monaten die Acidität zweier durch Lab coagulirten Milchproben bestimmte, von denen die eine sogleich filtrirt war, so ergab sich, dass letztere eine Acidität von 1,6 besass, während die übrige einen Titer von 3,9 angenommen hatte. Wurde andererseits Milch coagulirt, zur Trockne verdampft und dann mit einer dem verdampften Wasser gleichen Wassermenge versetzt, so konnte selbst auf Zusatz von Pepsin keine Gährung bewirkt werden. Wenn unter gewöhnlichen Umständen die von dem Caseïn befreiten Molken gähren, so kann dies also nur daher rühren, dass die gelöst bleibenden stickstoffhaltigen Substanzen (Lactoproteïn etc.) der Fermentation dienen. Man kann diese Erklärung durch folgenden Versuch bestätigen. Eine Lösung von reiner Lactose und eine solche von Caseïn (gelöst in Magensaft) gähren, wenn sie voneinander getrennt sind, nicht, wohl aber, sobald beide gemischt werden. Die Gährung ist indess immer sehr wenig activ, wenn man das Gemenge sich selbst überlässt. Leitet man aber einen Sauerstoffstrom hindurch, so tritt eine 10 Mal raschere Gährung ein. Der Einfluss des Sauerstoffes auf die Milchsäuregährung erfolgt immer in dem gleichen Sinne: er macht die Gährung activer, sei es, dass man mit Milch oder mit Gemengen von Milchzucker und gelöstem Caseïn arbeitet. Bei Gegenwart einer sehr grossen Menge von Phenol steht die Gährung still; damit aber die Wirkung eine vollständige sei, ist es nöthig, dass das Phenol im Ueberschusse angewendet werde, d. h. dass ein Theil desselben in der Flüssigkeit ungelöst bleibt; ist dies nicht der Fall, so wird die Milchsäuregährung nur verlangsamt, aber nicht aufgehalten. Da in diesem Falle die Buttersäuregährung gänzlich verhindert wird, so lässt sich dieses Factum zur Trennung der beiden Fermente benutzen. — Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass der Magensaft durch seine lösende Wirkung auf das Caseïn und vielleicht auch durch einen anderen noch unbekannten Einfluss der Milchsäuregährung eine sehr grosse Activität verleiht. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass bei Ernährung der Neugeborenen die fast unmittelbare freiwillige Acidification der genossenen Milch eine wichtige Rolle spielt, indem sie dem jungen Organismus den Aufwand einer grösseren Säuresecretion erspart. Der Sauerstoff des Blutes nimmt ohne Zweifel einen Antheil, indem er die Fermentation beschleunigt. (C. r. **86**. 550.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. H. Chester, Ueber die *Krystallform des Variscits* von Arkansas. Eine mikroskopische Untersuchung ergab das Vorkommen von Krystallen, welche dem orthorhombischen Systeme angehören. (Sill. J. [3] **15**. 207.)

J. L. Smith, Ueber den *Tantalit* von Coosa County, Alabama. (Sill. J. [3] **15**. 203.)

H. Jahn, Ueber die *warmen Quellen von Thermopylae*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 218.)

Ed. Willm, *Analyse der schwefelhaltigen Mineralwässer von Aix in Savoyen und von Marlioz*. (C. r. **86**. 543.)

7. Analytische Chemie.

C. Wurster, Die *quantitative Bestimmung der mineralischen Substanzen und Farben der Papiere*. (Pol. J. **227**. 179.)

F. Hoppe-Seyler, *Bestimmung der Albuminstoffe in der Kuhmilch*. (Z. f. physiolog. Chem. 1. 347.)

H. Pellet, Ueber eine *neue Kupferlösung zur Bestimmung der Glykose*. Vf. wendet seit mehreren Jahren zur Zuckerbestimmung eine Flüssigkeit an, welche durch Auflösung von 68,7 g krystallisirtem Kupfervitriol, 200 g Seignettesalz, 100 g trocknem Natriumcarbonat und 6,87 g Salmiak in 5—600 g destillirten Wassers bereitet wurde. Die Auflösung erfolgt im Wasserbade; nach dem Erkalten verdünnt man das Ganze auf 1 l und filtrirt, wenn nöthig. 10 ccm dieser Lösung entsprechen 0,05 g Zucker und 0,0526 Glykose. Beim Gebrauche stellte sich heraus, dass der Titer der Lösung nach den Flüssigkeitsmengen, die man miteinander mischt, variirt. Die obige Zahl gilt daher nur unter Anwendung von 20

ccm Kupferlösung und 30 ccm Zuckerlösung. Wendet man 60 ccm der letzteren an, so entsprechen 10 ccm 0,0533 Zucker und 0,0561 Glykose. (C. r. **86**. 601.)

8. Technische Chemie.

A. Nawratil, Der *Swoszowicer Schwefel und Schwefelkohlenstoff*. Bei Swoszowice, einem Dorfe bei Krakau, findet sich Schwefel eingelagert mit Gyps im Kalkmergel des Steinsalzgebirges der Molassegruppe; man trifft sehr oft auf Abdrücke von Blättern und Baumstücken, manchmal auch auf Meermuscheln. Es wird auch behauptet, dass der Swoszowicer Schwefel sein Vorkommen eben diesen organischen Körpern verdanke; dieselben reducirten bei sehr beschränktem Luftzutritte den Gyps, das entstandene Schwefelcalcium wurde durch die gebildete Kohlensäure in kohlensauren Kalk und Schwefelwasserstoff zerlegt und aus letzterem durch den Sauerstoff der Luft Schwefel ausgeschieden, welcher in vielen Jahrhunderten die heutigen Schwefellager gebildet hat. Auf gleiche Weise sollen die Schwefellager in Czarkowa an der Nida, in Piotrkowice bei Proszowice, in Radoboj in Croatien, in Girgenti in Sicilien etc. entstanden sein. (Schwarzenberg bestreitet diese Hypothese in Beziehung auf die sicilianischen Ablagerungen, da die physikalische Beschaffenheit des Schwefels dieser Lager ganz abweichend ist von der Beschaffenheit des aus Schwefelwasserstoff abgelagerten Schwefels. Er nimmt an, dass dieser Schwefel viel wahrscheinlicher durch Hitze aus Schwefelmetallen, welche in vielen Gesteinsgruppen vorkommen, ausgetrieben wurde.) Der mit Schwefel vermengte Mergel bildet in Swoszowice, so weit es bis heute untersucht wurde, zwei übereinander liegende Flötze, von denen das obere aus zwei dünnen Schichten besteht und 1,58 m mächtig ist, das untere 2,84 m. Diese Flötze, welche von einander durch eine starke Schicht Fasergyps getrennt wird, laufen wellenförmig übereinander und sind sehr oft durch eine schwefellose Mergelschicht unterbrochen; die Mächtigkeit der schwefligen Flötze ist jedoch nicht überall gleich, an manchen Stellen beträgt sie kaum einige Centimeter. Die Mächtigkeit der wellenförmig laufenden Schichten sammt der Fasergypseinlagerung beträgt bis 25 m und die Ausdehnung der schwefelhaltigen Schichten, nach den ausgeführten Bohrungen, von Nord gegen Süd bis 7000 m, von Ost gegen West 3000 m.. Die grösste Tiefe der Grube beträgt in dem Rudolfschachte 60 m. Vf. beschreibt die bergmännische Gewinnung und Darstellung des Schwefels daselbst, sowie die dazu nöthigen Apparate.

Der in Swoszowice erhaltene Schwefelkohlenstoff ist unrein, enthält 8 bis 10 p. c. und manchmal auch mehr aufgelösten Schwefel, ausserdem Schwefelwasserstoff und viele andere Körper, wahrscheinlich Verbindungen von Kohle, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff, welche näher untersucht werden sollten. Eben diesen Körpern verdankt der Schwefelkohlenstoff seinen üblen Geruch; ein ganz reiner Schwefelkohlenstoff soll an Chloroform erinnern. Ohne Annahme solcher Körper wäre nach Braun (A. W. Hofmann, amtlicher Bericht über die Weltausstellung in Wien 1873. 1. 270) die sehr bedeutende Gasentwickelung und der bis 25 p. c. steigende Verlust beim Destilliren des rohen Productes nicht zu erklären. In Swoszowice verliert man bei der Destillation nur 15 p. c., Dank der guten Condensation. In Swoszowice reinigt man den Schwefelkohlenstoff durch einmaliges Destilliren; dabei erhält man ein farbloses Product, welches noch nicht ganz schwefelfrei ist und ausserdem noch immer einen unangenehmen Geruch besitzt. Diese Destillation wird in einem sehr einfachen Apparate ausgeführt, welcher jenen ähnlich ist, die man gewöhnlich zur Destillation des Wassers in den chemischen Laboratorien verwendet und sich von den letzteren nur dadurch unterscheidet, dass die Destillirblase in einem Wasserbade erhitzt wird und die Kühlschlangen bedeutend länger sind. Der so gereinigte Schwefelkohlenstoff kommt in den Handel in blechernen Gefässen. Eine solche Flasche enthält 50 k Schwefelkohlenstoff. Ein reines Product bekommt man nach Rud. v. Wagner durch Destillation des rohen Schwefelkohlenstoffes mit einer Chlorkalklösung. Nach Braun erhält man ein sehr reines Product, wenn man den Schwefelkohlenstoff einige Mal mit reinem Oele destillirt. Das Oel hält jedesmal die unangenehm riechenden Producte und den Schwefel zurück. Deiss destillirt den Schwefelkohlenstoff mit Natriumhydrat, Chlorwasser u. Chlorkalklösung. Nach Sidot bekommt man reines Product durch Schütteln des rectificirten Schwefelkohlenstoffes mit reinem Quecksilber. Clozz schüttelt CS_2 mit 0,5 p. c. Sublimat und destillirt denselben mit 2 p. c. eines farblosen Fettes. (Pol. J. **227**. 289.)

Rich. Meyer, Mittheilungen über *Wasserglas*. 1. *Anwendung des Wasserglases zum Bleichen baumwollener Gewebe*. Verf. benutzt es mit Vortheil zum Auskochen von rohem Kattun für die Küpenfärberei, wozu kein vollkommenes Weiss, sondern nur eine gründliche Entfernung aller fettigen Stoffe erforderlich ist. Das Wasserglas wirkt selbst in starker Verdünnung viel energischer entfettend als eine verhältnissmässig bedeutend concentrirtere Sodalösung. — 2. Ueber *Liebig's Wasserglasdarstellung auf nassem Wege*. Nach Liebig erhält man das Wasserglas durch Kochen von Infusorienerde mit Kali- oder Natronlauge. Vf. hat vergleichende Versuche mit: A Lüneburger Infusorienerde (1. geschlämmt, 2. ungeschlämmt, 3. sog. grüne Infusorienerde), B. Kieselguhr von Unterlüss (4. geschlämmt, weiss,

5. ungeschlämmt, weiss, 6. ungeschlämmt, grau) und C. Kieselguhr von unbekannter Abkunft (7. geschlämmt, weiss, 8. ungeschlämmt, grau, 9. ungeschlämmt, grau) angestellt. Die Producte enthielten an unlöslicher Kieselsäure:

A. 1. 71,4 p. c.	2. 63,2 p. c.	3. 44,4 p. c.
B. 4. 76,7	5. 58,0	6. 44,2
C. 7. 76,4	8. 59,8	9. 48,7.

Ausserdem finden sich im Originale noch Mittheilungen über die Analyse verschiedener Natronwasserglasproben. 3. *Analyse eines „Universal-Waschmittels"*. Dasselbe wird von der Firma Henkel u. Co. in Aachen in den Handel gebracht und bildet eine gelbliche, körnige, etwas durchscheinende Masse. Die Analyse ergab 29,67 lösliches Natriumsilicat, 9,40 Natriumcarbonat, 26,77 freie Kieselsäure, 1,04 Natronseife, 1,25 Stärke, 30,58 Wasser und 1,73 Eisenoxyd und Thonerde. Das Natriumcarbonat ist jedenfalls erst durch Zersetzung unter Einwirkung der Luft entstanden, wobei auch die freie Kieselsäure abgeschieden worden ist. Die ursprüngliche Zusammensetzung des Waschmittels würde sich dann folgendermaassen berechnen: 64,14 Natriumsilicat, 1,08 Natronseife, 1,30 Stärke, 31,69 Wasser, 1,79 Eisenoxyd und Thonerde. (Pol. J. **227**. 280.)

Kollmann, Die *Anordnung und Construction der Luppenwalzwerke*. (B.- u. Hüttenm. Z. **37**. 97.)

N. S. Keith, Die *metallurgische Fällung des Kupfers durch den elektrischen Strom*. (B.- und H.-Ztg. **37**. 70.)

E. v. Bibra, Das *Weingrünmachen neuer Fässer*. Wird Wein in neue Fässer gefüllt, so wird er schlecht und wohl auch gänzlich verdorben. Um die Fässer für die Aufnahme des Weines geeignet zu machen, pflegte man sie bisher zuvor mit einer geringeren Sorte zu füllen und diesen dann nach einiger Zeit weglaufen zu lassen. Vf. empfiehlt zu dieser Behandlung eine Sodalösung. 1 Pfd. Soda genügt für 1 Eimer Wasser. Man füllt das Fass zu etwa $^3/_4$ mit Brunnen- oder Flusswasser, löst die Soda in der genügenden Menge Wasser, giesst die Lösung hinein, mischt, füllt dann das Fass zu Ende voll und lässt es 10—12 Tage lang liegen. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 40.)

H. Schwarz, Ueber die *Bereitung von Copalfirniss, die Zusammensetzung des Copals und seine Veränderung beim Schmelzen*. (Pol. J. **227**. 374.)

Ueber die Hydrogenisation des Benzols und der aromatischen Verbindungen,

von

Berthelot.

Vor etwa 10 Jahren hat Vf. eine allgemeine Methode zur Reduction und Sättigung der organischen Verbindungen mit Wasserstoff bekannt gemacht. Diese Methode gründet sich auf den Gebrauch der kalt gesättigten wässerigen Jodwasserstoffsäure, welche in grossem Ueberschusse bei einer Temperatur von 275—280° genügend lange auf den betreffenden Körper zur Einwirkung gebracht wird. Es ist gezeigt worden, dass diese Methode in der fetten wie in der aromatischen Reihe bei fortgesetzter Anwendung successive immer wasserstoffreichere Körper giebt, bis zuletzt Verbindungen der Methanreihe erhalten werden. Auf diese Weise konnte das Benzol in einen nahezu einheitlichen gesättigten Kohlenwasserstoff umgewandelt werden, der bei 79° siedete und die Zusammensetzung und Eigenschaften des aus dem amerikanischen Petroleum durch Pelouze und Cahours abgeschiedenen Hexans (1864) besass: $C_{12}H_6 + 4H_2 = C_{12}H_{14}$. Der Bildung des Hexans aus Benzol geht die Entstehung von intermediären Producten voraus, worüber Vf. früher nur einige flüchtige Angaben gemacht hat, da es ihm hauptsächlich darum zu thun war, die Natur der Endproducte festzustellen.

Ein so glatter Uebergang aus der aromatischen in die fette Reihe scheint nach der Auffassung verschiedener Chemiker schwer verständlich, und zwar wegen der theoretischen Ansichten, welche sich dieselben über die Constitution des Benzols und

seiner Derivate gebildet haben. Es existiren in Bezug auf diesen Punkt hauptsächlich zwei Ansichten. Nach der einen können die Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Derivate nur in dem Maasse Wasserstoff fixiren als Methyläquivalente in ihnen enthalten sind. Demnach würde

Benzol	$C_{12}H_6$	kein H fixiren	
Methylbenzol	$C_{14}H_8$	2 Aeq. H	: $C_{14}H_8, H_2$
Dimethylbenzol	$C_{16}H_{16}$	4 „ „	: $C_{16}H_{16}, 2H_2$
Trimethylbenzol	$C_{18}H_{12}$	6 „ „	: $C_{18}H_{12}, 3H_2$.

Das letzte Glied aber würde eine unüberschreitbare Grenze bilden, da die Wasserstoff- und Methylgruppen symmetrisch die sechs Ecken des bekannten Benzolringes occupirt haben.

Eine andere Theorie neueren Datums erkennt nicht dieselbe Gradation an, aber sie betrachtet gleichfalls 6 Aequivalente Wasserstoff als die äusserste Grenze der Hydrogenisation, welche Grenze die Vertreter dieser Theorie auch nicht zu überschreiten vermochten, indem sie die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoffsäure behandelten.

Unter diesen Umständen erschien es dem Vf. von Interesse neue Versuche über die Hydrogenisation der aromatischen Kohlenwasserstoffe anzustellen. Er ging dabei von dem Benzol selbst aus, welches am meisten sowohl den reducirenden als auch den oxydirenden Agentien widersteht. Mehrere Röhren, von denen jede 20 ccm gesättigte Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 2,05) und 0,6 ccm krystallisirbares Benzol enthielt, wurden auf 270° 20 Stunden lang erhitzt; hiernach wurden die Röhren geöffnet, der Kohlenwasserstoff decantirt und mit 3—4 Vol. rauchender Salpetersäure geschüttelt. Durch diese Operation reducirte sich das Product auf ungefähr $^2/_3$. Man digerirte jetzt bei gelinder Wärme mit Zinn und Salzsäure, um die letzten Spuren von Nitrobenzol zu beseitigen. Darauf wurde das übrig gebliebene Product rectificirt, über geschmolzenem Kali getrocknet und noch einmal destillirt. Die Analyse ergab 86,5 C und 13,7 H. Diese Zusammensetzung hält die Mitte zwischen $C_{12}H_{10}$ und $C_{12}H_{12}$:

$C_{12}H_{10}$ . . . $\begin{cases} C \ . \ . \ . \ 87{,}8 \\ H \ . \ . \ . \ 12{,}2 \end{cases}$ $C_{12}H_{12}$ . . . $\begin{cases} C \ . \ . \ . \ 85{,}7 \\ H \ . \ . \ . \ 14{,}3 \end{cases}$

Das Product wurde hierauf mit Brom behandelt, um die am leichtesten veränderlichen Kohlenwasserstoffe anzugreifen. Das überschüssige Brom entfernte man durch wässerige schwefelige Säure, trocknete den Kohlenwasserstoff über festem Kali und rectificirte am Thermometer. Die Flüssigkeit verhielt sich in der That wie ein Gemenge, indem sie zwischen 68,5 und 77° überdestillirte. Die flüchtigste Fraction zwischen 68,5 und 72° betrug mehr als die Hälfte des Ganzen und ergab bei der Analyse

$\left.\begin{matrix} C \ . \ . \ . \ . \ 85{,}5 \\ H \ . \ . \ . \ . \ 14{,}8 \end{matrix}\right\} 100{,}3$ $\left.\begin{matrix} C \ . \ . \ . \ . \ 85{,}3 \\ H \ . \ . \ . \ . \ 14{,}8 \end{matrix}\right\} 100{,}1.$

Diese Zahlen kommen der Formel $C_{12}H_{12}$ sehr nahe; allein der Kohlenwasserstoff, durch dessen Analyse sie erhalten wurden, enthält noch ein weniger wasserstoffreiches Product. In der That gab die Fraction 72—77° das analytische Resultat:

$\left.\begin{matrix} C \ . \ . \ . \ . \ 86{,}35 \\ H \ . \ . \ . \ . \ 13{,}49 \end{matrix}\right\} 99{,}84.$

Die von diesem Versuche noch übrig bleibende Substanz wurde gesammelt und mit einer durch einen anderen Versuch erhaltenen Menge vereinigt. Hierauf wurde das Ganze in mehreren Röhren abermals einen Tag lang mit Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt. Das hierdurch erhaltene Product gab nichts mehr an rauchende Salpeter-

säure ab. Bei der Rectification ging das Ganze zwischen 68,5 und 75° über. Die Fraction zwischen 68,5 und 70° gab

C	85,05	100,24	C	84,94	99,95.
H	15,19		H	15,01	

Diese Zusammensetzung hält die Mitte zwischen $C_{12}H_{12}$ und $C_{12}H_{14}$:

$C_{12}H_{12}$ . . .	C . . .	85,7	$C_{12}H_{14}$ . . .	C . . .	83,7
	H . . .	14,3		H . . .	16,3

Das Product widersteht einer kurzen Einwirkung von rauchender Salpetersäure sowohl als auch von Brom. Durch rauchende Schwefelsäure wird es langsam, aber doch in wahrnehmbarer Weise angegriffen.

Die bei diesem zweiten Versuche erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden sämmtlich vereinigt und einer dritten Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bei 280° ausgesetzt, wobei man ein zwischen 68,5 und 70° siedendes Product erhielt, dessen Analyse ergab:

C	84,32	100,02	C	84,21	99,90.
H	15,70		H	15,69	

Diese Zahlen entsprechen fast genau der Formel des Hexans $C_{12}H_{14}$ und weichen bedeutend von der des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$ ab, so dass kein Zweifel über die Natur der Verbindung bestehen kann, obwohl sie immer noch die Anwesenheit eines wasserstoffärmeren Körpers andeutet.

Hiernach erhält man durch vollkommene Reduction des Benzols in der That den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$; allein die Reduction geht stufenweise von Statten, indem sich dabei die intermediären Producte $C_{12}H_8$, $C_{12}H_{10}$ und $C_{12}H_{12}$ bilden, Kohlennwasserstoffe, welche den verschiedenen von anderen Autoren bereits dargestellten Chloriden des Benzols und Toluols entsprechen. Vf. selbst konnte unter Anwendung des elektrischen Effluviums 2 Aeq. Wasserstoff zu Benzol addiren, wobei aber polymere Producte entstanden. Diese Kohlenwasserstoffe und ihre Homologen finden sich wahrscheinlich in den Petrolen. Ihre Siedepunkte liegen zwischen dem des Benzols (80°) und dem des Hexans (69°); sie sind um so beständiger, je mehr Wasserstoff sie enthalten. Die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche von dem Benzol deriviren, unterscheiden sich von den Isomeren der Acetylenreihe $C_{2n}H_{2n-2}$ und der Aethylenreihe $C_{2n}H_{2n}$ durch eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Brom, rauchende Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure. Diese Eigenschaften hat Vf. bereits für das Terpilenhydrür $C_{20}H_{20}$ angegeben, welches von der Campherreihe derivirt. Aehnliche Beobachtungen haben Landolph bei der Untersuchung des Anisöles und der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$ und Wreden bei der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$, die von der Camphersäure und dem Naphtalin deriviren, gemacht.

Wenn die successive Bildung dieser mit dem steigenden Wassergehalte immer beständiger werdenden Kohlenwasserstoffe mit der auf den Benzolring gegründeten Theorie schwer zu vereinigen ist, so erklärt sie sich im Gegentheile leicht durch die Theorie der relativen Sättigungen (1867. 1081), welche in der bestimmtesten Weise über die Sättigungsgrenzen des Benzols, Styrols, Naphtalins und anderer pyrogenen Kohlenwasserstoffe Rechenschaft giebt. Nach dieser Theorie besteht in einem complexen Kohlenwasserstoffe ein fundamentaler Kohlenwasserstoff, welcher nach einer Sättigung durch Wasserstoff oder durch einen subordinirten Kohlenwasserstoff strebt. Nehmen wir als Ausgangspunkt für solche Betrachtungen den Versuch, nach welchem man die Synthese des Benzols durch directe Condensation von 3 Mol. Acetylen bewirkt: $3\,C_4H_2 = C_{12}H_6$, und betrachten wir das Benzol als das Derivat eines funda-

mentalen Molekülles Acetylen — eines unvollständigen Kohlenwasserstoffes zweiter Ordnung — welches durch zwei andere Acetylenmoleküle gesättigt ist, so sind diese dem ersteren in derselben Weise untergeordnet wie der Wasserstoff in den Acetylentetrahydrür (Aethan):

Acetylen: $C_4H_2(—)[—]$.
Acetylentetrahydrür: $C_4H_2(H_2)[H_2]$.
Benzol: $C_4H_2(C_4H_2)[C_4H_2]$.

Da hiernach das fundamentale Molekül in dem Benzol gesättigt ist, so erklärt es sich, warum sich dieser Körper bei vielen (nicht bei allen) Reactionen ähnlich verhält wie das Formen. In der That können die beiden subordinirten Acetylenmoleküle ihrerseits, und zwar jedes für sich sowohl Wasserstoff als auch Chlor fixiren, wodurch folgende vier Kohlenwasserstoffe entstehen können:

$C_4H_2(C_4H_2)[C_4H_4]$ oder $C_{12}H_8$,
$C_4H_2(C_4H_2)[C_4H_6]$ oder $C_{12}H_{10}$
$C_4H_2(C_4H_4)[C_4H_6]$ oder $C_{12}H_{12}$
$C_4H_2(C_4H_6)[C_4H_6]$ oder $C_{12}H_{14}$

Alle diese Kohlenwasserstoffe müssen in Bezug auf Stabilität und relative Sättigung dasselbe Verhalten zeigen wie das Benzol, da das fundamentale Acetylenmolekül in allen auf gleiche Weise durch zwei complementäre Kohlenwasserstoffe gesättigt ist. Aber die letzte Verbindung der Reihe ist die einzige, in welcher auch die subordinirten Moleküle vollständig gesättigt sind, und daher spielt sie allein die Rolle eines wirklich gesättigten Kohlenwasserstoffes.

Welche Ansicht man auch hierüber haben möge, so zeigen doch die vorstehenden Versuche, dass durch genügend intensive und hinreichend lange fortgesetzte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure alle diese Kohlenwasserstoffe in die absolut gesättigte Verbindung $C_{12}H_{14}$ übergeführt werden, welche bei 69° siedet und welche Vf. schon bei seinen ersten Arbeiten dieser Art als das letzte Glied der Hydrogenisation des Benzols bezeichnet hat und welche für die fette und für die aromatische Reihe identisch ist. (C. r. 85. 831.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Röstöfen für Schwefelkies und Zinkblende, von R. Hasenclever. Während noch vor einem Jahre fast alle deutschen chemischen Fabriken den Schwefelkies von den Gruben bei Siegen bezogen, gebraucht man jetzt in grossen Mengen schwefelreichen, kupferhaltigen, spanischen Kies. Die Stücke werden in den gewöhnlichen Kiesbrennern, der Feinkies ganz allgemein auf geraden Platten in den zuerst von Maletras in Rouen angewandten Oefen abgeröstet. Der Perret'sche Ofen hat nur eine geringe Verbreitung in Deutschland gefunden, obschon er den Vortheil bietet, dass der Feinkies auf denselben Platten, auf welchen er aufgegeben wurde, auch ausbrennt. Beim Maletras'schen Ofen dagegen hat der Arbeiter das Erz auf die oberste von 5 Platten aufzugeben und allmälig nach unten zu schaffen, wodurch Staub entsteht und (wenn auch nicht beträchtliche) Lohnausgaben herbeigeführt werden.

Im J. 1876 hat Vf. die Construction eines Röstofens beschrieben, in welchem Feinkies und Graupen entschwefelt werden sollten. Die Anlage eines solchen Ofens war in Aussig geplant, die Thonplatten waren bereits angefertigt, als man dort eine neue, von Helbig beschriebene Construction von Roststäben in Gebrauch nahm, welche gestatteten, kleine Graupen in gewöhnlichen Kiesbrennern zu entschwefeln. Die Klopfabfälle des Schwefelkieses lassen sich aber nur mit Vortheil auf schrägen Platten rösten, wenn ein Gemenge von Graupen und Feinkies aufgegeben wird; fehlen die Graupen, so rutscht das Erz nicht nach. Dadurch, dass man jetzt fast allgemein Schwelmer oder spanische Kiese mit 48 p. c. Schwefel anwendet, ist es unnöthig, die heissen Ofengase über die fast abgerösteten Kiese zu leiten, wie dies vom Vf. vorgeschlagen wurde, als er die möglichst vollständige Abröstung der dichten schwefelarmen Kiese beabsichtigte. Die Abröstung der schwefelreichen Erze auf den geraden Platten im Perret'schen oder Maletras'schen Ofen ist eine ganz vorzügliche, und

wird der vom Vf. projectirte Ofen daher einstweilen weder in Aussig noch anderswo gebaut werden. Durch die Röstung der Graupen auf neu construirten Stäben fehlt es überhaupt an einem geeigneten Korn für Schwefelkies-Röstöfen mit schrägen Platten und ist, da schwefelarme Erze wenig angeboten werden, kein Bedürfniss vorhanden, die früher beschriebene Construction zu versuchen. Der vom Vf. construirte Blenderöstofen ist noch unverändert beibehalten und hat sich auch hinsichtlich der erforderlichen Reparaturen recht gut bewährt. Die Verwerthung der Zinkblende zur Schwefelsäurefabrikation gestaltete sich zwar günstiger; es müssen indessen weitere Fortschritte gemacht werden, wenn dieselbe bei dem niedrigen Preise der Schwefelkiese beibehalten werden soll. Die Arbeit in der Muffel ist von der grössten Wichtigkeit, und geht der Einfluss einer häufigen Erneuerung der Erzoberfläche am besten aus folgendem Versuche hervor:.

In zwei Abtheilungen der Muffel eines Blendeofens wurden je 200 kg Rohblende eingegeben. Die eine Beschickung blieb während der 8stündigen Versuchszeit nach vorherigem gleichmässigem Ausbreiten unberührt liegen, in der andern Abtheilung wurde fortwährend mit dem Krätzer gearbeitet. In beiden Abtheilungen herrschte eine zwischen dem Schmelzpunkte des Antimons und Zinks liegende Temperatur. Die von Zeit zu Zeit genommenen Proben enthielten:

	Schwefel	
	in der fortwährend umgeschaufelten Blende	in der sich selbst überlassenenen Blende
frisch beschickt	24,00	24,00
nach 2 Stunden	17,36	22,03
„ 4 „	10,33	19,06
„ 6 „	6,76	17,19
„ 7 „	6,76	16,20
„ 8 „	6,59	15,32.

Es hat seine Schwierigkeiten in der Praxis, dahin zu wirken, dass die Arbeiter, welche das Erz in der Muffel bearbeiten, die Blende möglichst entschwefeln. Bezahlt man die Leute um so höher, je niedriger der Schwefelgehalt am Ende der Muffel im Erze ist, so muss man einestheils sehr viele Proben nehmen und analysiren, anderntheils fehlt den Arbeitern jede Beurtheilung der richtigen Ausführung ihres Accordes. Sie werden nach Analysen bezahlt, welche sie nicht controliren können, und interessiren sich nicht überall für eine solche Vereinbarung. Bezahlt man sie für die Tonne geröstetes Erz, so haben sie Interesse, das Erz in der Muffel gar nicht zu bearbeiten, sondern dem auf der unteren Abröstsohle beschäftigten Arbeiter zu helfen. Da nämlich auf der unteren Sohle die Temperatur höher ist als in der Muffel, so ist es für die rasche und bequeme Abröstung richtiger, dort fleissig zu arbeiten. Der Schwefel aber von der unteren Sohle entweicht mit Feuerungsgasen gemischt in den Schornstein und nur der auf der geneigten Ebene und in der Muffel ausgetriebene Schwefel gelangt zur Schwefelsäurefabrication in die Bleikammer. Ob der Arbeiter im Erze fleissig gekratzt hat oder nicht, lässt sich nicht controliren und schwanken die Schwefelgehalte innerhalb weiter Grenzen. So setzt sich der Durchschnittsgehalt von 8,75 p. c. Schwefel in der Blende am Ende der Muffel aus folgenden Analysen zusammen: 7,0; 16,0; 5,4; 9,3; 14,1; 12,5; 14,7; 6,0; 7,6; 8,9; 11,3; 7,5; 6,0; 10,9; 4,01; 4,05; 10,25; 11,91; 9,57.

Würde häufiger ein Gehalt von 4—7 und seltener ein solcher von 12—16 p. c. Schwefel erzielt, so rentirte die Schwefelsäurefabrication aus Blende besser. Es liegt daher nahe, sich von dem Arbeiter unabhängig zu machen, und würden gewiss schon mechanische Rührvorrichtungen als Ersatz für die Handarbeit eingeführt worden sein, wenn die in Lehrbüchern veröffentlichten und in den Hütten probirten Krätzer dauernd in Betrieb geblieben wären. Das von Peter Spence 1868 in England patentirte mechanische Rührwerk functionirt beim Erfinder nicht mehr und auch die mechanischen Puddler von Dumery und Lemat, Eastword und Whitham haben in den Eisenhütten Belgiens und Deutschlands keinen Eingang gefunden.

Aber auch wenn der Schwefelgehalt der Blende am Ende der Muffel niedriger als bisher ausfällt, würde auf der untersten Sohle mit den Feuerungsgasen stets ein Schwefelverlust stattfinden. Nach einer grossen Reihe von Analysen geht dieser Schwefel in Form von schwefeliger Säure, von Schwefelsäure und von Vitriolen verloren, und hat Vf. eine Reihe von Versuchen angestellt, um auch diese sauren Dämpfe theils nutzbar, theils unschädlich zu machen.

Es wurden zunächst faustgrosse Kugeln aus Kochsalz geformt und diese der Einwirkung der heissen Röstgase ausgesetzt. Bei diesen Versuchen zeigte sich zwar eine günstige Absorption der schwefelsauren Gase durch Sulphatbildung, aber aus dem dabei entweichenden sehr verdünnten Chlorwasserstoffe konnte keine starke Salzsäure hergestellt werden. Die Gase wurden alsdann mittels eines Ventilators durch Bleithürme von 2 m Durchmesser geleitet, welche mit Coakes gefüllt waren, und dieses Coakes mit Wasser berieselt. Von der unteren Röstsohle gelangten die Gase durch einen Kanal in diese Bleithürme, passirten den Ventilator und wurden demnächst dem Kamine zugeführt. Es absorbirte das Wasser sowohl Schwefelsäure als Vitriole und wurde die abfliessende dünne Säure in Bleipfannen concentrirt. Diese Pfannen waren auf dem Kanale aufgestellt, welche die heissen

Röstgase vom Ofen zum Thurme führten, und hatte die Concentration der Schwefelsäure gleichzeitig den Zweck, die Röstgase vor der Absorption in den Thürmen abzukühlen. Die Construction der Ventilatoren liess zu wünschen übrig, und wurden bei den Versuchen zwei eiserne Apparate durch Säure zerstört und unbrauchbar gemacht.

Mit der Absorption der Schwefelsäure und der Vitriole haben die Röstgase nach dem Gutachten von M. Freytag (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. im Königr. Sachsen 1873) ihre schädlichsten Bestandtheile verloren. Zur Absorption der schwefligen Säure wurde ein Thurm mit tellerförmigen Thonschüsseln angefüllt und gleichzeitig mit der schwefligen Säure unter Wasserzufluss Schwefelwasserstoff den Röstgasen zugeführt, um eine Zersetzung der beiden Gase in Schwefel und Wasser zu bewirken. Diese Reaction gelang aber nur unvollkommen, und da die Entwicklung grosser Mengen Schwefelwasserstoffes mit manchen Unzuträglichkeiten verknüpft waren, wurden diese Versuche nicht weiter fortgesetzt, sondern eine andere vom Bergmeister L. Honigmann empfohlene Methode ausgeführt, welche darin bestand, die schweflige Säure einfach durch Verdünnung mit Luft unschädlich zu machen.

Zu diesem Zwecke wurden dem Schornsteine mit den Röstgasen gleiche Mengen gewöhnlicher Verbrennungsgase zugeführt. Ausserdem wurde noch von den vier Zugängen des Schornsteins einer geöffnet, so dass dort Luft einströmte u. die sauren Gase sich schon im Schornsteine mit Luft mengen konnten. Nach dieser Vermischung gelangten die Gase beim Austritt aus dem Kamin in eine Höhe von 98 m, so dass anzunehmen ist, dass sie rasch diejenige Verdünnung von 0,003 Vol.-Proc. SO_2 erreicht haben, bei welchen nach den Versuchen von M. Freytag keine schädliche Einwirkung auf die Vegetation mehr stattfindet.

Nach diesen Versuchen hat Vf. zur Absorption der sauren Gase einen grossen Bleithurm construirt von 6 m Durchmesser und 15 m Höhe, in der Hoffnung, dass bei der geringeren Reibung in dem grossen Querschnitte der Ventilator überflüssig und der Schornstein genügenden Zug für die Blendeöfen schaffen würde. Diese Ansicht hat sich auch vollständig bestätigt und ist hierdurch der Betrieb wesentlich vereinfacht. Die Verbrennungs- und Röstgase von 5 Blendeöfen können durch einen Thurm von 6 m Durchmesser geleitet werden, ohne den Zug der Röstöfen zu beeinträchtigen.

Leider findet sich auch die anderwärts vielfach gemachte Erfahrung bestätigt, dass es so schwierig ist, die wasserfreie Schwefelsäure zu absorbiren. In dem beschriebenen Thurme von 424cm Inhalt werden täglich nur 2750k Schwefelsäure von 24° B. (etwa 1000k auf 60° B. berechnet) gewonnen und geht mit der schwefligen Säure noch uncondensirte Schwefelsäure in den Kamin. Auch muss noch dafür gesorgt werden, dass die Vitriole vor der Säure getrennt condensirt werden, da einstweilen die Säure stark durch gelöste Eisen- und Zinksalze verunreinigt ist.

Trotzdem ist die partielle Verwerthung der sauren Gase von der unteren Sohle und die Verdünnung der schwefligen Säure mit Luft im Kamin, wie dies jetzt auf der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg ausgeführt wird, ein weiterer Fortschritt in der Verwerthung der Röstgase aus Zinkblende, und erhält mit dieser in den Einzelheiten zwar nicht neuen, in der Combination jedoch originellen Anordnung der früher beschriebene Röstofen erhöhten Werth. (Pol. J. **227**. 70.)

Ueber die Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure auf nassem Wege, von R. v. Wagner. Die neue und wichtige Erzeugung von Chromgelb auf Baumwolle (Pol. J. **225**. 294) mittels Chromoxyd, eines Oxydationsagens und Bleiacetat ist auch für die Farbenfabrication nicht ohne Interesse, da mit der Anwendung der Chromate für die Darstellung von Anthracenderivaten die Frage der Reoxydation des abfallenden Chromoxydes innig zusammenhängt. E. Bohlig oxydirt das Chromoxyd zu Chromsäure durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, W. Stein und Balanche durch Chlorkalk, Stork und de Coninck durch Chlorsäure. Bei Versuchen, die Vf. im Interesse eines Fabrikanten über die Verwerthung chromoxydreicher Fabrikabfälle anzustellen Gelegenheit hatte, ergab sich, dass Chlorkalk, Chlorsäure und Permanganat zwar eine vollständige Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure bewirken, doch im Grossen, wenigstens was die beiden letzteren Agentien betrifft, zu kostspielig sind. Chlorkalk hat zwar diese nachtheilige Eigenschaft nicht: dagegen bleiben bei Anwendung von Chlorkalk (oder Chlornatron) in der Flüssigkeit Chlorverbindungen, welche die weitere Verarbeitung der Chromatlösung erschweren.

Vollkommen glatte Resultate, welche auch in analytisch-chemischer Hinsicht beachtenswerth sind, erhielt Vf. beim Erhitzen der Chromoxydrückstände mit einem Gemische von Natronlauge und Ferridcyankalium, wobei das Chromoxyd nach kurzer Zeit vollständig in gelbes Chromat übergeht. Dass in diesem Falle neben dem Chromat in der Flüssigkeit noch Ferrocyankalium vorhanden ist, wird der Zeugdrucker und der Farbenfabrikant gewiss zu verwerthen wissen. Ein gleiches Ergebniss erzielt man, wenn man, nach dem von P. Waage vorgeschlagenen und von H. Kämmerer angewendeten Verfahren, das Chromoxyd mit Natronlauge erwärmt und in kleinen Mengen Brom zufügt, bis alles Chromoxyd verschwunden und die Flüssigkeit gelb und klar geworden ist. Kaliumbromat wird bei Gegenwart von freiem Alkali bekanntlich durch Chromoxyd nicht zu Bromkalium reducirt; Kaliumjodat verhält sich analog. (Pol. J. **227**. 368.)

Technische Notizen.

Zugutemachung der silberhaltigen Oxyde aus der Entsilberung des Werkbleies durch Zink; nach C. SCHNABEL. Der Zinkstaub, d. h. die Blei-Zinksilberlegirung, die schon von einem grossen Theile des Bleies befreit worden ist, wird durch Behandlung mit Wasserdampf in silberhaltiges Blei und in silberhaltige Blei- und Zinkoxyde geschieden. Die letzteren, deren Verarbeitung bisher nicht möglich war, werden nun folgendermassen behandelt. Sie werden zunächst durch Sieben von noch unzersetztem Zinkstaube getrennt, der in die Hütte zurückgeht. Die Oxyde werden sodann in bleiernen Gefässen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Ammoniakwasser behandelt. Es wird das gesammte Zinkoxyd und Kupferoxyd, falls dies zugegen ist, gelöst. Die ausgewaschenen Oxyde werden im Treibofen abgetrieben. Aus der ammoniakalischen Zinklösung wird das Ammoniak durch Destillation wieder gewonnen und das zurückbleibende basische kohlensaure Zink durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt, welches bei Abwesenheit von Kupfer als weisse Farbe verwerthet wird. War Kupferoxyd zugegen, so fällt man vorher aus der ammoniakalischen Lösung durch Eintauchen von Zinkplatten metallisches Kupfer. (D. Pat. Nr. 318 v. 7. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 352).

Künstliche Darstellung von Knochenkohle. Gelatine, aus thierischen Abfällen dargestellt, wird mit den Mineralstoffen der Knochen vermengt. Diese sind der dreibasisch phosphorsaure Kalk und phosphorsaure Magnesia. Es wird aber zweibasisch phosphorsaurer Kalk hinzugesetzt, welcher die Absorptionsfähigkeit der Kohle für Kalk gegenüber der gewöhnlichen Thierkohle natürlich steigert. Der Gehalt an Magnesiumphosphat wird erhöht, denn Kalk scheidet aus diesem Salze Magnesia ab, und mit Ammoniak und flüchtigen Ammoniaksalzen bildet es unlösliches Ammonium-Magnesiumphosphat. Das wohlgemengte Magma wird hydraulischem Drucke ausgesetzt, getrocknet und calcinirt. Die erhaltene Kohle ist in ihren physikalischen Eigenschaften mit der Knochenkohle durchaus identisch und übertrifft diese in ihrer Wirksamkeit in gewisser Beziehung. Die Verhältnisse der Salze zum Gelatin und unter sich werden für bestimmte Zwecke verändert. Zur Desinficirung und Klärung der Jauchen u. dgl. wird z. B. eine Kohle, die nur mit Magnesiumphosphat gemischt ist, hergestellt. Die Kohle kann mit Leichtigkeit auch in bestimmten Formen hergestellt werden, was bei der Klärung des Zuckersaftes nicht ohne Wichtigkeit ist. (Dieses Verfahren hat die Gesellschaft TH. PILLER in Paris in Deutschland patentirt erhalten. (D. Pat. Nr. 307 v. 22. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 354).

Darstellung von Chromeisen und einer Legirung von Chrom, Mangan u. Eisen, von J. HOLLWAY. Chromeisenstein und Eisenerze werden mit Kohlenklein, Bitumen und dergl. gemischt und vercoakt. Dadurch lagert sich Kohle dicht an die Erztheilchen. Wenn diese „metallischen Coaks" für sich allein oder mit Eisenerzen im Hohofen geschmolzen werden, liefern sie Chromeisen, bei Gegenwart von Manganerzen Ferrochromomangan. (Engl. Pat. Nr. 265 v. 20. Jan. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 265.)

Darstellung von Schwefelnatrium, von W. WELTON. Natrium- oder Kaliumsulphat werden mit Coaks oder Kohle in solcher Menge erhitzt, dass gerade Kohlensäure entstehen kann; oder die Sulphate werden zuerst in einem Siemens'schen Regeneratorofen geschmolzen und sodann auf erhitztes Coaks- oder Kohlenpulver laufen gelassen, in einer Retorte, durch welche die entwickelte Kohlensäure mittels einer Luftpumpe abgesogen wird. (Engl. Pat. Nr. 444 vom 2. Februar 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 265.)

Darstellung von Aetzalkalien und Thonerdepräparaten, nach G. LÖWIG, F. LÖWIG und GOLDSCHMIEDEN. (D. Pat.) Zu einer conc. wässerigen Lösung von Thonerdekali oder -Natron wird unter Mitwirkung von Wärme dünner Kalkbrei (oder ein Brei von Baryt-, Strontian- oder Magnesiahydrat) so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen ätzend und sämmtliche Thonerde ausgefällt ist. Man erhält eine Auflösung des Aetzalkali, während eine Verbindung von 3 Kalk (CaO) auf 1 Thonerde (Al_2O_3) vollkommen unlöslich abgeschieden wird. Die Trennung der Lösung vom Niederschlage wird auf mechanische Weise vorgenommen. Die Lösung des kaustischen Natrons oder Kalis wird entweder als solche oder als festes Hydrat nach erfolgtem Abdampfen in den Handel gebracht. Der ausgewaschene Thonerdekalk (resp. die Verbindung der Thonerde mit Baryt, Strontian oder Magnesia) wird in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine dieser Theile wird in Salzsäure gelöst und zur Lösung der andere, nachdem er mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, allmälig zugesetzt, bis eine abfiltrirte Probe nur noch kleine Spuren von Thonerde in Lösung zeigt. Auf diese Weise scheidet sich unter Bildung von Chlorcalcium (resp. Chlorbarium, Chlorstrontium oder Chlormagnesium) eine Modification von Thonerdehydrat aus, welches sich in einem ausgezeichneten Grade zum Entfärben eignet und sich auch sehr gut in Essigsäure löst. (Färber-Ztg. 1878. 43.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 19. **Chemisches** 8. Mai 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. Der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber einige Spaltungsproducte der Eiweisskörper, von SIEGFR. KOHN — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. Müller-Erzbach, Ueber den *Unterschied in der Anziehungskraft des Aetznatrons und des Chlorcalciums gegen Wasser.* Während Vf. damit beschäftigt war, die von ihm für starre Substanzen behauptete Contractionstheorie (Pogg. Ann. **154.** 196) für den flüssigen Aggregatzustand zu prüfen, wurde er durch die bei der Auflösung des festen Aetznatrons in Wasser festgestellte, erhebliche grössere Contraction als zwischen Chlorcalcium u. Wasser auf den Gedanken geführt, ob nicht dem Chlorcalcium das von ihm gebundene Wasser durch Aetznatron vermöge ungleicher Spannkraft entzogen werden könnte. Und das ist schliesslich bei einer zwischen 13—20° C. schwankenden Temperatur nachzuweisen gelungen. Zwei Glasröhren mit starrem wasserhaltigen Aetznatron und starrem wasserhaltigen Chlorcalcium waren unter sich in Communication, aber gegen die Luft durch eine Quecksilbersäule abgesperrt, und dabei verlor die Chlorcalciumröhre in 2 Monaten 15 mg, während die Aetznatronröhre eine Zunahme von 16 mg zeigte. Hiernach würde ein vollständiges Trocknen der Gase durch Chlorcalcium nicht zu erreichen sein. Weitere Versuche über das entsprechende Verhalten des Aetzkalis und des Phosphorsäure-Anhydrids hat Vf. angefangen, und behält sich weitere Mittheilungen darüber vor. Nach den Vorversuchen steht die Anziehung des Aetzkalis zum Wasser zwischen der des Aetznatrons und des Chlorcalciums, und das ist wiederum dem Verhältnisse der Contractionen entsprechend. (Ber. Chem. Ges. II. 409.)

J. Buchanan, Mittheilungen über das *chemische Laboratorium des Schiffes „Challenger"*, welches vor einigen Jahren den Atlantischen und Stillen Ocean im Dienste einer Naturforscher-Expedition durchsegelte. Die Mittheilungen beziehen sich auf eine Beschreibung der Apparate, auf den Gehalt des Seewassers an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure in grösseren Tiefen und auf die Compressibilität von destillirtem Wasser, Seewasser u. Quecksilber. (Ber. Chem. Ges. II. 410.)

M. M. P. Muir, Ueber den *Einfluss der Zeit und der Masse bei gewissen chemischen Reactionen, bei denen unlösliche Salze entstehen.* (J. chem. Soc. **33.** (1878. I.) 27; C.-Bl. 1878. 49.)

3. Anorganische Chemie.

Isambert, Untersuchung über den *Chlorschwefel.* Die Beobachtungen, welche Vf. kürzlich über die Dissociation des Chlorhydrates gemacht hat (S. 260), waren für ihn die Veranlassung, auch an die Lösung der Frage heranzutreten, ob es höhere Schwefelchloride giebt als S_2Cl. Darf man annehmen, dass durch Absorption von Chlor durch diese Verbindung ein Chlorid SCl oder ein Gemenge von S_2Cl und SCl_4 entsteht, oder ist die Absorption nichts Anderes als eine blosse Auflösung von Chlor in dem Chlorür? Vf. hat zur Entscheidung dieser Frage dieselben Apparate und dieselben Mittel benutzt, welche er bei seinen Untersuchungen über die Dissociation des Chlorhydrates in Anwendung brachte. Das

Schwefelchlorür wurde mit überschüssigem Chlor in einen Kolben gebracht, an welchem seitlich ein Manometerrohr angelöthet war. Der Hals des Kolbens wurde vor der Löthrohrlampe ausgezogen, und während man einen Chlorstrom durch den Apparat leitete, abgeschmolzen. Das Manometerrohr wurde zuerst in Schwefelsäure getaucht und dann, sobald genug Schwefelsäure darin aufgestiegen war, um das Metall gegen den Angriff des Chlors zu schützen, in Quecksilber gebracht. Dann erhitzte man das Schwefelchlorür successive, wobei immer ein Theil des Chlors ausgetrieben wurde, und beobachtete dabei die Spannung des freien Chlors. Folgendes sind die Resultate:

Temperatur	Spannung des Chlors	Temperatur	Spannung des Chlors
8,5°	594 mm	7,5°	272 mm
9,3	575	2,5	234
10	521	4,7	215
10	471	9,5	138
4	358	10	123
7,5	301		

Zwischen je 2 Beobachtungen hat immer eine Austreibung von Chlorgas stattgefunden. Die Zahlen zeigen, dass die Spannung des entwickelten Chlors constant mit der Menge des Chlors variirt, welche das Schwefelchlorür einschliesst. Es folgt hieraus, dass nur ein Schwefelchlorür existirt, welches im Stande ist, bei niederer Temperatur Chlor in beträchtlicher Menge aufzulösen. (C. r. **86**. 664)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Untersuchung über die *Einwirkung des Kupferzink-Paares auf alkalische Oxysalze*. 1. *Elektrolyse der Nitrate*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 400; C.-Bl. 1878. 193.)

C. Lea, Ueber das *Verhalten des Chlor- und Bromsilbers im Lichte*. Vf. hat sich durch neue Versuche überzeugt, dass das schwarze Salz, welches durch Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber entsteht, kein metallisches Silber ist, sondern nur ein niedrigeres Chlorid sein kann. Quantitative Versuche ergaben, dass nach 5tägiger Exposition einer dünnen Schicht Chlorsilber im directen Sonnenlichte, wobei der Niederschlag in der Flüssigkeit, in welcher er sich befand, häufig aufgerührt wurde, nur etwa 1 p. c. in dieser Weise reducirt war Die Versuche mit Bromsilber dagegen lassen schliessen, dass hier eine wirkliche Reduction zu metallischem Silber eintritt, denn der geschwärzte Niederschlag gab mit Salpetersäure übergossen, sogleich an letztere beträchtliche Mengen Silber ab. (Sill. J. [3] **15**. 189.)

J. M. Eder, Ueber die *Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen*. 100 Gewichtstheile Weingeist von

	95	80	70	60	50	40	30	20	10 Volumproc.
lösen bei 15°	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,4	73,7	107	158 Gew. Silbernitrat
„ 50°	7,3	—	—	58,1	—	98,3	—	214	— „ „
„ 75°	18,3	42,0	—	89,0	—	160	—	340	— „ „

In reinem Aether, sowie in mit Wasser gesättigtem ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Aethers steigert das Lösungsvermögen wesentlich. 100 Gew.-Thle. eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol von 95 Volumproc. mit 1 Vol. reinen Aethers lösen bei 15° 1,6 Gew.-Thle. Silbernitrat auf. 100 Gew.-Thle. eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether lösen 2,3 Gew.-Thle. Silbernitrat. 100 Gew.-Thle. von Wasser, welches mit Aether gesättigt ist, vermögen bei 15° 88,4 Thle. Silbernitrat aufzulösen. Durch eine zweite Versuchsreihe wurde bestimmt, wie viel 100 ccm der gesättigten Lösung an Gramm Silbernitrat enthalten. 100 ccm Weingeistlösung von

	95	80	70	60	50	40	30	20	10 Volumproc.
enthalt. b. 15°	3,0	8,6	21,0	27,1	33,4	52,8	60,6	89,1	130 g Nitrat
„ 75°	12,5	33,6	—	51,0	—	108	—	—	— „

Bei 15° enthalten 100 ccm eines Gemisches von gleichem Volum Alkohol (95 p. c.) u. Aether 1,4 g Silbernitrat aufgelöst. — Hieran schliessen sich einige Mittheilungen über die Löslichkeit des Silbersulphates. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 44.)

4. Organische Chemie.

Eltekoff, Ueber eine *neue Synthese der Olefine*. Durch Erhitzen molecularer Mengen von Amylen und Methyljodür mit etwas überschüssigem wasserfreien Bleioxyde auf 210—215° wurde ein Gemenge von C_6H_{12} und C_7H_{14} erhalten. Dabei stellte man ein Bromid, $C_6H_{12}Br_2$, und durch Behandlung mit Schwefelsäure eine Verbindung $2C_7H_{16}O + H_2O$ dar, welche das Hydrat des von Butlerow hergestellten *Pentamethyläthols* ist. Ferner wurde

durch Behandlung des Kohlenwasserstoffgemenges mit Chlor ein Gemenge von $C_6H_{13}Cl$ u. $C_7H_{15}Cl$ erhalten.

Butlerow erblickt in dieser Synthese die Bestätigung einer von ihm früher ausgesprochenen Vermuthung, dass man durch geeignete Einwirkung von Alkoholen oder Alkoholderivaten auf einfache Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ zu complexeren Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ gelangen müsse, welche dadurch entstehen, dass die Reste der beiden Verbindungen mit ungleicher Zahl von Kohlenstoffatomen zusammentreten. Derartige Versuche (Einwirkung von Methyljodid, Trimethylcarbinoljodid etc. auf Isobutylen bei Gegenwart von Zinkoxyd und Magnesia) seien bereits in seinem Laboratorium von Lermontoff begonnen, wobei auch höhere Kohlenwasserstoffe erhalten wurden, sollen jedoch nunmehr nicht fortgesetzt werden. (Ber. Chem. Ges. II. 412.)

Eltekoff, *Umwandlung der Alkyljodüre in Alkylene.* Isobutyljodür wurde durch Erhitzen mit wasserfreiem Bleioxyde nach der Gleichung $C_4H_9J = C_4H_8 + HJ$ in Isobutylen, Isoamyljodür in Amylen und Aethyljodür in Aethylen umgesetzt. (Ber. Chem. Ges. II. 414.)

M. Nencki, Ueber die *Zersetzung des Eiweisses durch schmelzendes Kali.* Vf. zeigt, dass sowohl die von Kühne (1875. 261) als auch von Engler und Janecke (1876. 787) durch Schmelzen von Eiweiss mit Kali erhaltene, mit dem Indol namentlich im Schmelzpunkte nicht übereinstimmende und von den Letzteren als Pseudoindol bezeichnete Substanz kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge von Indol und der von Brieger (1877. 169) aus den Fäces erhaltenen, als Skatol bezeichneten Verbindung ist. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 97.)

D. Klein, Ueber eine *eigenthümliche Reaction gewisser polyatomiger Alkohole.* Im J. 1873 theilte Vignon (1874. 224) mit, dass ein Gemenge von Mannit und Borax Rotationsvermögen besitzt. Bouchardat zeigte später (1875. 180), dass der Mannit und der Borax zusammen eine bestimmte Verbindung geben. Er erkannte zugleich, dass für dieselbe Menge Mannit und dasselbe Flüssigkeitsvolum das Rotationsvermögen nicht proportional mit der Menge des zugesetzten Borax ist. Endlich hat auch Müntz (1877. 83. 164) sich mit der Frage beschäftigt und die Untersuchung auf die Glykosen und den Dulcit ausgedehnt. Vf. hat den Gegenstand weiter verfolgt und die Ablenkungen verschiedener Lösungsgemische von Mannit und Borax bestimmt. Aus den gewonnenen Resultaten wurde eine Curve construirt, indem man die Mengen des wasserfreien Borax zu Abscissen und die Winkelablenkung zu Ordinaten machte. Zwei Versuchsreihen wurden in dieser Weise ausgeführt. 1. Ein constantes Volum Mannitlösung wurde mit steigenden Mengen Borax versetzt und die Ablenkung des Gemisches beobachtet, indem man das Gesammtvolumen variiren liess. Die Curve stieg von Anfang an auf, machte dann eine Einbiegung parallel mit der Abscissenaxe, entsprechend $^1/_2$ Aeq. Borax für 1 Aeq. Mannit, und erlangte ein Maximum für gleiche Aequivalente beider Substanzen. Von hier ab schien sie sich einer gleichseitigen Hyperbel zu nähern. Dieselben Versuche wurden wiederholt, indem man das Volum der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf 50 ccm brachte. Die Curve hatte in diesem Falle an denselben Stellen eine Einbiegung und ein Maximum und verlief von da ab nahezu parallel mit der Abscissenaxe. Hiermit steht das chemische Verhalten der Mischung in Zusammenhang. Mischt man auf 1 Aeq. Mannit weniger als $^1/_2$ Aeq. Borax, so ist die Flüssigkeit sauer, wird aber auf Zusatz von $^1/_2$ Aeq. neutral; setzt man zu diesem Gemenge Alkohol, so bleibt eine Verbindung von gleichen Aequivalenten zurück, während der Alkohol den überschüssigen Mannit extrahirt. Ein Gemenge von 1 Aeq. Mannit und mehr als $^1/_2$ Aeq. Borax ist basisch; bei gleichen Aequivalenten entsteht eine bestimmte chemische Verbindung. Setzt man zu einem solchen Gemenge überschüssigen Borax, so krystallisirt derselbe aus und die organische Verbindung bleibt zurück. Analoge Erscheinungen wurden mit den verschiedenen Glykosen gemacht. 2. Mischt man eine wässerige Lösung von Borax mit einer conc. Lösung von einem der folgenden mehratomigen Alkohole: Glycerin, Erythrit, Mannit, Lävulose, Dextrose, α- u. β-Galaktose, so dass letztere im Ueberschusse ist, so zeigt die Mischung eine stark saure Reaction. Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, so nimmt sie alkalische Reaction an. Setzt man den genannten Alkoholen eine so stark verdünnte Borsäurelösung zu, dass diese nicht mehr auf blaues Lackmus wirkt, so tritt doch sofort wieder eine stark saure Reaction ein, welche so empfindlich ist, dass man sie noch beobachten kann, wenn man $^1/_{20000}$ Borsäure in der Flüssigkeit (Mannit) hat.

In Bezug auf das *Verhalten der Borsäure zu Mannit* wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Gehalt der Lösungen an BoO_3	Anzahl der ccm Borsäurelösung	Anzahl der ccm Manitlösung von 15 p. c.	Reaction auf blaues Lackmus.	
			Vor der Mischung	Nach der Mischung
$^1/_{2000}$	1	10	Schwach sauer, nach 2 Minuten	Zwiebelroth, augenblicklich
$^1/_{5000}$				
$^1/_{10000}$	1	10	Nahezu neutral	Zwiebelroth, augenbl.
$^1/_{20000}$	2	10	Neutral	Lebhaft roth, augenbl.
$^1/_{50000}$	2	10	Neutral	Roth, nach 2 Secund.
$^{15}/_{100000}$	3	5	Neutral	Roth nach 3—4 Sec.
$^1/_{100000}$	5	5	Neutral	Blauroth, n. 10-15 Sec.
	5	5	Neutral	Sehr schwach roth nach 1 Min.

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 195. 198.)

A. Dupré, Ueber die *Substitution des Schwefels für Sauerstoff in der fetten Reihe*. Nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}CO,OH$, welche die fetten Säuren repräsentirt, giebt es theoretisch drei verschiedene Reihen von Thiosäuren:

1. $C_nH_{2n+1}CS,OH$; 2. $C_nH_{2n+1}CO,SH$; 3. $C_nH_{2n+1}CS,SH$.

In den beiden ersten Reihen ist 1 Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt; die Glieder derselben sind miteinander isomer und differiren nur durch den Platz, welchen das Schwefelatom in dem Moleküle einnimmt. Die Säuren der dritten Reihe enthalten keinen Sauerstoff mehr, derselbe ist vollständig durch Schwefel ersetzt. Die Namen für diese Säuren sind so gebildet, dass die Vertretung des Sauerstoffes in CO durch *Sulpho*, die des Sauerstoffes in dem Hydroxyl OH durch *Thio* und die Vertretung des Sauerstoffes in beiden Radicalen durch *Thiosulpho* bezeichnet wird. Bis jetzt sind nur Säuren aus der zweiten Reihe dargestellt worden. Kekulé, Ulrich, Jacquemin und Vosselmann haben die Thioessigsäure, die Thiopropionsäure etc. studirt. Vf. hat versucht auch die der ersten und dritten Reihe darzustellen und zwar mit folgenden Resultaten. Zur Erzeugung von Thiosulphopropionsäure schien die Reaction zwischen einer alkoholischen Lösung von Natriumsulphhydrat und Schwefelwasserstoff auf Cyanäthyl die geeignetste zu sein:

$$C_2H_5-CN + NaHS + H_2S = C_2H_5-CS,SNa + NH_3.$$

Der Versuch zeigte, dass ungeachtet der Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelwasserstoff das Wasser bei der Reaction immer intervenirt, um eine Säure zu geben, welche nur 1 Atom Schwefel enthält (statt 2). Die Substanzen wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 5—6 Tage lang auf 100° erhitzt; sobald die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hatte, destillirte man aus dem Wasserbade, um zwei Drittheile des Alkohols abzuscheiden; dieser enthielt noch ein wenig unangegriffenes Propionitril, Schwefelammonium und Spuren von Mercaptan. Die im Apparate zurückbleibende Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten. Die obere enthielt Natriumsulphhydrat, die untere bildete eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten fast vollständig zu einer krystallinischen Masse von Natriumsulphopropionat erstarrte. Dasselbe wurde durch mehrfache Krystallisation aus schwachem Alkohol gereinigt und analysirt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel C_3H_5S,ONa gut übereinstimmten. Zur Feststellung der Constitution des Salzes ist es am besten das Chlorid darzustellen und durch die Analyse zu untersuchen, ob dasselbe Schwefel enthält oder nicht. Da die geringe Menge Substanz, über welche Vf. verfügen konnte, eine Reinigung durch fractionirte Destillation nicht gestattete, so musste von dem Gebrauche des Phosphorchlorürs oder Phosphorchlorids abgesehen werden, deren Einwirkung zur Entstehung anderer schwefelhaltiger Verbindungen hätte Veranlassung geben können. Vf. bediente sich deshalb des Phosphoroxychlorids, welches, wie mehrere Versuche zeigten, nach der Gleichung:

$$3C_3H_5S,ONa + PO,Cl_3 = 3C_3H_5S,Cl + PO(ONa)_3$$

wirkte. Es fanden sich aber in dem überschüssigen Oxychlorid, welches bei der Destillation überging, gewisse Mengen Schwefel. Hieraus folgt, dass sich kleine Mengen von Sulphopropionylchlorid und in Folge dessen auch sulphopropionsaurem Natrium gebildet hatten. Mit dem Thiopropionat bildet sich nur Propionylchlorid. Das Natriumsulphopropionat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist sehr löslich in Wasser, etwas löslich in schwachem Alkohol und sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorbarium einen weissen, in Wasser löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat einen gelblichweissen Niederschag, der sich sehr rasch zersetzt, mit Quecksilberchlorid einen gelblichweissen, mit essigsaurem Blei einen weissen, leicht löslichen, in der Kälte nicht zersetzbaren Niederschlag: Dieses Verhalten unterscheidet das sulphopropionsaure Blei von seinem Iso-

meren dem thiopropionsauren Blei, welches sich in der Kälte zersetzt. Das sulphopropionsaure Barium wurde krystallisirt erhalten. Die Bestimmungen des Schwefels und des Baryts stimmten mit der Theorie gut überein. Es ist wahrscheinlich, dass die Einwirkung des Schwefelphosphors auf Sulphopropionsäure oder deren Derivate zur Thiosulphopropionsäure führt. Mit Acetonitril wurde auf demselben Wege sulphoessigs. Natrium erhalten. Hiernach scheint die Existenz der Sulphopropionsäure festzustehen, was auch schon durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Nitrile, wobei Thiamide entstehen (Berthsen 1877. 213. 583) wahrscheinlich ist. (C. r. **86**. 665.)

Petrieff, Ueber *Glyoxylsäure aus Dibromessigsäure.* Nach Perkin und Duppa soll durch Erhitzen von dibromessigsaurem Silber auf 100° neben Bromsilber Bromglykolsäure entstehen:

$$C_2HAgBr_2O_2 + H_2O = C_2H_3BrO_3 + AgBr.$$

Vf. fand indess, dass sich hierbei nur Glyoxylsäure bildet. (Ber. Chem. Ges. **11**. 416.)

Petrieff, Ueber die *chemische Natur der Mesoxalsäure.* Vf. zeigt, dass dieselbe keine Ketonsäure, sondern *Dihydroxymalonsäure*, $C.OH_2(COOH)$, ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 414.)

Petrieff, Ueber *Monobrommalonsäure.* Durch Behandlung von Dibrommalonsäure in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam wurde Monobrommalonsäureäthylester erhalten. Die freie Säure stellte man durch Reduction der wässerigen Lösung der Dibrommalonsäure dar. Verschiedene Salze werden beschrieben. (Ber. Chem. Ges. **11**. 415.)

Petrieff, Versuche zur *Darstellung der Tartronsäure.* Aus Monobrommalonsäure wurde durch Ag_2O Oxymalonsäure erhalten, welche sich mit der Tartronsäure von Grimaux und Dessaignes als identisch erwies. Die Darstellung der Tartronsäure gelang nach der Vorschrift des letzteren Chemikers, d. h. durch Zersetzen der Nitroweinsäure durch Wasser, nicht; es wurden immer nur Oxalsäure und Weinsäure erhalten. Dagegen wurde durch Behandlung von Dibromessigsäure mit Cyankalium und Erhitzen des Reactionsproductes mit concentrirter Kalilauge Tartronsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 416.)

M. Nencki, Bemerkung über die *Carbaminsulphoessigsäure (Carbaminsulphoglykolsäure).* Die von Claesson beschriebene Carbaminthioglykolsäure (1877. 126) ist mit der Carbaminsulphoessigsäure des Vfs. (1877. 612) identisch; der von Claesson gegebene Name verdient den Vorzug. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 69.)

B. Weselsky und **R. Benedikt,** Ueber *Azophenole.* Bis jetzt ist durch C. Jäger bekannt, dass durch Verschmelzen des Nitrosophenols mit Aetzkali Paraazophenol entsteht. Die Vff. haben gefunden, dass Mononitrophenole ganz allgemein durch schmelzendes Kali in Azophenole übergehen. Auf diese Weise wurde das Orthoazophenol aus Orthonitrophenol dargestellt. Ausserdem erhielt man aus Paranitrophenol ein wahrscheinlich mit dem Jäger'schen Producte identisches Azophenol und auch das entsprechende Azoproduct aus dem Nitroresorcin. (Ber. Chem. Ges. **11**. 398.)

M. Jaffé, Weitere Mittheilungen über die *Ornithursäure* und ihre Derivate. (Vergl. S. 38) Vf. hat einige wohl charakterisirte und sehr beständige Verbindungen dieser Säure dargestellt, nämlich das Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}N_2O_4)_2Ca$, und das Bariumsalz von entsprechender Zusammensetzung. Ferner wird mitgetheilt, dass die a. a. O. erwähnte Base, aus deren Vereinigung mit 2 Mol. Benzoësäure die Ornithursäure entsteht und welche Vf. jetzt *Ornithin* nennt, wahrscheinlich in die Reihe der Diamidoderivate der fetten Säuren gehört. Sie giebt ein Benzoylderivat, das *Monobenzoylornithin*, $C_5H_8O_2.NH_2.NH.C_7H_5O$. Dasselbe entsteht, wenn die Spaltung der Ornithursäure durch Kochen mit Salzsäure nur bis zu erfolgter Auflösung der Säure fortgesetzt wird nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{10}N_2O_4 + H_2O = C_{12}H_{16}N_2O_3 + C_7H_6O_2.$$

Endlich wurde auch noch das Ornitbinnitrat, $C_5H_{12}N_2O_2HNO_3$ dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 406.)

O. Miller, Ueber die *isomere Nitrophtalsäure.* Weitere Mittheilungen über die C.-Bl. 1877. 405 erwähnte Säure, welche Vf. durch Nitriren der Phtalsäure mit Salpeterschwefelsäure erhalten hat. (Ber. Chem. Ges **11**. 393.)

E. Ador und **A. Rilliet,** Ueber die *Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Xylol* in Gegenwart von Chloraluminium. Hierbei entsteht ein Keton $(CH_3)_2.C_6H_3-CO-C_6H_2(CH_3)_2$, welches bei 340° siedet, bei —60° nicht erstarrt und beim Kochen mit Kali eine Säure $C_6H_2(CH_3)_2.CO.OH$ giebt, welche bei der Oxydation Säuren von der Formel $C_6H_2(CH_3)(CO.OH)_2$ und $C_6H_3(CO.OH)_3$ liefert. Dasselbe Keton giebt bei längerem Kochen unter Abgabe von 1 Mol. Wasser einen Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 389.)

Fr. Landolph, Ueber die *Einwirkung von Fluorbor auf organische Substanzen.* Forts. von S. 248. 1. *Benzylaldehyd.* 1 Aeq. Benzylaldebyd verbindet sich beim Sieden direct mit 1 Aeq. Fluorbor. Die Verbindung krystallisirt mit grösster Leichtigkeit in schönen, glänzenden, weissen Blättchen, welche dem hexagonalen Systeme anzugehören scheinen. Die Stabilität ist weit grösser als die der entsprechenden Campherverbindung, denn es lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen. An der Luft spaltet es sich rasch in seine Componenten. Erhitzt man es 24 Stunden lang auf 250° in einem geschlossenen Gefässe, so erhält man eine schwarze Masse, welche ein lavaartiges Aussehen besitzt. Siedendes Wasser extrahirt dar-

aus eine beträchtliche Menge organischer Substanz und etwas Borsäure. Erstere löst sich nur schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem und krystallisirt daraus in sehr schönen langen glänzenden Nadeln. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, die Krystalle sublimiren leicht und das Sublimat schmilzt bei 124—125°. Es ist daher nichts Anderes als Benzoësäure, was auch durch die Analyse dargethan wurde. Aus jener lavaartigen Masse war beim Erhitzen in dem geschlossenen Gefässe noch ein Gasgemenge entstanden, welches aus Fluorbor, Kohlenoxyd, Acetylen und Kohlensäure bestand. Dagegen hatte sich kein Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe gebildet.

2. *Aethylen*. Dasselbe verbindet sich im zerstreuten Tageslichte nur in unbedeutender Menge mit dem Fluorbor, besser dagegen im directen Sonnenlichte bei 25—30°. Unter diesen Bedingungen wurde eine flüssige Verbindung erhalten, welche zwischen 124 und 125° siedet, das spec. Gew. 1,0478 bei 23° hat, sich leicht an der Luft verflüchtigt und ätherartig riechende Nebel bildet. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_3BFl_4$. Die Entstehung dieser ätherartigen Verbindung erfolgt nach der Gleichung $C_2H_4 + BFl_3 = C_2H_3BFl_2 + HFl$. Sie zersetzt sich mit Wasser in Borsäure, Aethylen und Fluorwasserstoff. Vf. bemerkt übrigens, dass neben dieser Verbindung bei der Einwirkung des Fluorbors auf Aethylen noch andere höher siedende Producte entstehen, ohne Zweifel in Folge der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf das Gasgemenge. Vf. gedenkt demnächst zu versuchen, ob auch das Propylen, Amylen, Acetylen u. andere nicht gesättigte Kohlenwasserstoffe ähnliche Verbindungen mit dem Fluorbor eingehen. (C. r. **86**. 671.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

M. Nencki, Ueber den *chemischen Mechanismus der Fäulniss*. (J. pr. Chem. [N F.] **17**. 105.)

B. Corenwinder, Untersuchung über die *chemische Zusammensetzung und die Functionen der Blätter*. Vf. hat schon vor fast 30 Jahren beobachtet, dass die Blätter unmittelbar nach ihrer Entfaltung nicht nur in der Nacht, sondern auch am Tage Kohlensäure ausathmen. Da diese Ausathmung mit einer Einathmung von Sauerstoff verbunden ist, so verhalten sich die jungen Blätter der Atmosphäre gegenüber wie die Thiere. Die Kohlensäureausathmung nimmt aber in dem Maasse, wie die Blätter wachsen, ab u. hört schliesslich während des Tages auf. Da die jungen Blätter immer reicher an Stickstoff und auch an Phosphorsäure sind als die älteren, so scheint ein Zusammenhang zwischen beiden Thatsachen zu bestehen. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist hierüber Aufschluss zu erlangen. Es wurden Analysen von Kirschlorbeerblättern (bei 100° getrocknet) ausgeführt und zwar mit folgenden Resultaten:

	Junge Blätter	Alte Blätter
Stickstoffhaltige Substanz	32,467	10,752
Stickstofffreie Substanz	61,988	81,688
Phosphorsäure	1,682	0,319
Kalk	0,863	3,798
Kali, Kieselsäure etc.	3,000	3,413

Diese Analysen bestätigen den höheren Gehalt der jungen Blätter an stickstoffhaltiger Substanz und Phosphorsäure. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass in den jungen Blättern die Zellen sehr reich an Protoplasma sind und wenig Chlorophyll enthalten, eine Thatsache, die den Botanikern wohl bekannt ist. Die Physiologen nehmen nun an, dass das Protoplasma die active und eigentlich lebende Substanz der Zelle ist. Reich an Stickstoff und Phosphor unterliegt es denselben Bedingungen wie alle lebenden Wesen: Es muss, um zu leben, athmen, d. h. Sauerstoff ein- und Kohlensäure ausathmen. Die Zellen der älteren Blätter sind dagegen arm an Protoplasma und enthalten reichliche Mengen von Chlorophyll. Die respiratorische Function muss demnach abgeschwächt sein u. wird durch die umgekehrte Function des Chlorophylls, welche die bei der Respiration ausgeathmete Kohlensäure zurückhält, maskirt sein. (C. r. **86**. 608.)

A. Rousille, Beobachtungen über das *Reifen der Oliven*. (C. r. **86**. 610.)

Setschenoff, Ueber die *Bestandtheile des Blutserums, durch welche die Kohlensäureabsorption bedingt wird*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 417.)

Kratschkowsky, Ueber den *Gehalt des Blutserums der Grasfresser an phosphors. Natrium*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 420.)

Const. Kaufmann, Ueber die *Zersetzung des Blutes durch Bacillus subtilis*. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 79.)

L. Boutroux, Ueber das *Milchsäureferment*. (C. r. **86**. 605.)

Ludw. Brieger, Ueber die *flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente*. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 124; C.-Bl. 1877. 469.)

G. Vulpius, Ueber *Salicylsäurelösungen*. Die für die Salicylsäure bisher empfohlenen Lösungsmittel sind in der Mehrzahl solche, welche die Säure nicht unverändert in Lösung

bringen. Rübenzuckersyrup z. B., welcher sehr reich an Salzen ist, löst die Säure nur in Form eines Alkalisalzes. Dasselbe gilt vom Borax, von der essigsauren Ammoniakflüssigkeit und den Lösungen verschiedener anderer alkalischen Salze. Abgesehen von diesen Pseudolösungsmitteln bleiben folgende übrig, welche die beigesetzten procentischen Mengen Salicylsäure lösen: Aceton 80 p. c., Aether 70, Weingeist 60, Amylalkohol 30, Phenylalkohol 50, Chloroform 1, kaltes Wasser $^1/_2$, Olivenöl $2^1/_2$—3 p. c. (Arch. Pharm. [3] **12**. 137.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. C. Wittstein, Analyse des *Kohlensäuerlinges von Memlos* (zwischen Lutter u. Memlos a. d. Rhön bei Fulda). In 1 l des Wassers sind enthalten:

	Alter Brunnen	Neuer Brunnen
Chlornatrium	0,050822 g	0,058740 g
Schwefelsaures Kali	0,042250	0,043112
„ Natron	0,054433	0,056203
„ Kalk	0,793122	0,782312
Phosphors. Lithion	0,000311	0,000304
Doppelthohlens. Natron	0,331000	0,330000
„ Kalk	1,142210	1,131585
„ Magnesia	0,038040	0,042934
„ Eisenoxydul	0,000420	0,000410
„ Manganoxydul	0,000213	0,000232
Kieselsäure	0,018201	0,019166
Sa.	2,471022 g	2,464998 g
Freie Kohlensäure	2,240900	1,778959

Dieser Analyse zufolge kann der Memloser Sauerbrunnen den besten bisher bekannten natürlichen Kohlensäuerlingen unbedenklich an die Seite gestellt werden. (Pharm. Centralh. **19**. 82.)

Ad. Lindner, *Zinkerze von Neue-Helene-Grube* zu Scharley bei Beuthen in Ober-Schlesien. (Ber. Chem. Ges. **11**. 394.)

Ed. Willm, Zusammensetzung des *Mineralwassers von Challes* in Savoyen. Challes, 6 km von Chambéry, hat 2 schwefelhaltige Quellen, von denen die eine, die Hauptquelle genannt, reicher an Schwefel ist als die andere, die sogen. kleine. Beide geben an einem Tage ca. 3000 l Wasser. Die Zusammensetzung pro Liter ist folgende:

Temperatur 10,5°	Hauptquelle	Kleine Quelle
Kohlensäure	0,0674 g	—
Stickstoff	24,3 ccm	—
Kohlensaures Calcium	0,0772 g	0,1325 g
„ Magnesium	0,0496	0,0206
Kieselsäure	0,0227	0,0232
Thonerde	0,0059	
Natriumsulphhydrat	0,3594	0,0059
Kohlens. Natrium	0,5952	0,1164
Schwefels. Natrium	0,0638	0,1557
Chlornatrium	0,1514	0,0232
Bromnatrium	0,00376	—
Jodnatrium	0,01235	0,0080

(C. r. **86**. 613.)

7. Analytische Chemie.

E. F. Smith, Ueber eine *neue Methode zur Zersetzung des Chromeisenerzes*. Das Erz wird vollständig zersetzt, wenn man es in äusserst fein gepulvertem Zustande mit einer grossen Menge von Bromwasser unter Zusatz von einigen Tropfen Brom in Röhren einschliesst und mehrere Tage lang auf 130 bis 170° erhitzt. (Sill. J. [3] **15**. 198.)

E. Salkowsky, *Analysen verschiedener alter in den preuss. Prov. Brandenburg und Posen gefundener Bronzen*. Die Analysen welche im Originale einzeln angeführt sind, ergeben eine grosse Mannigfaltigkeit in den Mischungsverhältnissen der Bronzen. Ferner zeigt sich für sämmtliche Fundstücke übereinstimmend, dass eine der römischen oder der späteren gleichkommende Mischung nicht aufgefunden worden ist. (Pol. J. **227**. 313.)

8. Technische Chemie.

C. Hensgen, Beitrag zum *Deacon'schen Chlorprocess*. Vf. hat bereits früher (1877. 17) darauf hingewiesen, dass das Product, welches bei der Einwirkung von trockenem Schwefelsäuregase bei gewöhnlicher Temperatur auf wasserfreies Kupfersulphat entsteht, auch im Chlorprocesse nach dem Deacon'schen Verfahren eine Rolle spielen müsse, weil dieser Körper im Stande ist, beim Erhitzen im Sauerstoff- oder Luftstrome freies Chlor u. Wasser zu liefern. Vf. hat die darauf bezüglichen Versuche wiederholt und gefunden, dass das Verhältniss, in welchem Chlor und Wasser auftreten, der Gleichung $CuCl_2 + H_2SO_4 + O = CuSO_4 + H_2O + Cl_2$ vollständig Genüge leistet. Die Zersetzung im Sauerstoffstrome ist eine vollständigere als im Luftstrome, allein auch in jenem Falle wird die Substanz nicht völlig in reines Sulphat verwandelt. Vf. hält sie nach seinen Versuchen für ein Gemisch von CuCl und H_2SO_4. Ist sie reicher an Schwefelsäure, als zur Zersetzung nach obiger Gleichung erforderlich ist, so erhält man eine verschwindend kleine Ausbeute an Chlor. Die Salzsäure wird dann so schnell entwickelt, dass der zutretende Sauerstoff kaum noch einwirken kann. Die hier gegebene Erklärung des Deacon'schen Processes setzt also nicht die Bildung einer besonderen Kupferbindung, welche Schwefelsäure und Sauerstoff enthält, voraus. Nach einer anderen Erklärung, welche vor einigen Jahren Wislicenus (Jahresb. 1873. 1012) gegeben hat, soll aus dem gewässerten Kupfersulphate, $CuSO_4,H_2O$, eine Verbindung $CuClO.SO_2OH$ entstehen, welche bei höherer Temperatur in $2(Cu.SO_2.OH)$ und Cl zerfällt. Dieses nimmt dann wieder Sauerstoff und Salzsäure auf etc. Hierbei ist die Voraussetzung gemacht, dass das Kupfersulphat Wasser enthält. Vf. hat jedoch bewiesen, dass auch ohne Gegenwart von Wasser die Chlorbildung möglich ist. Weitere Versuche beziehen sich auf die Eigenschaft des Kupferchlorides, in der Hitze Chlorür und Chlor zu geben, worauf zu verweisen ist. (Pol. J. **227**. 369.)

P. Rademacher, Ueber Bichon's *Erzeugung der schwefelsauren Thonerde für Papierfabriken*. (Pol. J. **227**. 382.)

H. Giffard, *Darstellung von Wasserstoff*. Vf. (der Erfinder der Dampfstrahlpumpe) hat nach einander zwei Apparate zur Darstellung von Wasserstoff angewendet, von denen der eine auf nassem, der andere auf trocknem Wege arbeitet. Die Darstellung von Wasserstoff auf trocknem Wege beruht auf zwei bekannten Reactionen, nämlich a. auf der Reduction des natürlichen Eisenoxydes (Eisenglanz) durch Kohlenoxyd und b. auf der Zersetzung von Wasserdampf durch metallisches Eisen. Die Darstellung auf nassem Wege dagegen beruht auf der Zersetzung des Wassers durch Schwefelsäure und Eisen, aber unter Rücksichtnahme auf möglichst gleichmässige Gasentwickelung. Der für diese Darstellung construirte Apparat arbeitet bereits in Paris und Vf. beabsichtigt mittels desselben 200 cbm Gas zu erzeugen, welche zur Füllung des Ballons nöthig sind, der bei der diesjährigen Pariser Ausstellung steigen soll. (Rev. ind. 1877. 373; Pol. J. **227**. 366.)

A. Breithaupt, Verfahren zur *Aufbewahrung des Hopfens*. Dieses in Bayern patentirte Verfahren besteht darin, das ätherische Oel vom Hopfen zu trennen und letzteren erst dann für die Aufbewahrung zu präpariren. Der frische oder frisch getrocknete Hopfen wird in grosse, hermetisch verschliessbare Behälter gebracht, welche äusserlich durch Dampf erwärmt werden, um die innere Temperatur des Behälters nach Wunsch erhöhen zu können. Dann wird ein leichter Dampfstrom in das Innere durch den Hopfen geleitet und unter Einwirkung der äusseren Wärme die Oelbläschen zum Platzen gebracht. Schliesslich wird ein starker Luftstrom durch den Hopfen geleitet, welcher das ätherische Oel, unter Mitwirkung von äusserer Wärme aus dem Apparate treibt, vom Hopfen entfernt und durch einen Kühlapparat in eine Florentiner Flasche überführt. Binnen kurzer Zeit ist diese Operation vollendet, es wird dann die Luft und der grösste Theil des Wassers durch Pumpen entfernt, worauf der Hopfen dann völlig getrocknet, gepresst und luftdicht verschlossen eingepackt wird. Das ätherische Oel wird in Flaschen abgezogen u. bei Versandt des Hopfens diesem beigegeben. Die Bierbereitung mit solchem Hopfen ist dieselbe und geht sehr gut von Statten: der Bitterstoff und Gerbstoff ziehen sich viel leichter aus, so dass der Sud 2 Stndn. früher fertig ist und die Klärung höchst befriedigend für den Brauer ausfällt. Nach der Gährung, welche sich ebenfalls gut vollendet, werden von dem ätherischen Oele dem Biere 10 bis 12 Tropfen per 100 l beigemischt, so dass das Bier nicht allein sehr rein, schmackhaft, rahmig u. klar ist, sondern auch das feine angenehme Hopfenbouquet besitzt, welches andere Biere während des Kochens und der Gährung verloren haben und sich länger hält, indem durch den Hopfengeruch die Mycodermen, welche sich im Biere befinden und leicht faule und saure Gährung erzeugen, zerstört werden. Das Bier, auf diese Weise gebraut, steht nicht höher wie anders in den Herstellungskosten. (Bayer. Ind.- und Gew.-Bl. 1878. 25; Pol. Notizbl. **33**. 71.)

Ueber einige Spaltungsproducte der Eiweisskörper,

von

Siegfr. Kohn.

Wie bereits 1875. 395. 411. 426 mitgetheilt worden, hat Kohn nach dem von W. Knop zur Spaltung der Eiweisskörper auf Hühnereiweiss angewandten Verfahren das Bluteiweiss, das Caseïn und das Horn zersetzt. Die Resultate dieser Arbeit sind folgende.

1. *Bluteiweiss.* Dasselbe wurde genau so behandelt, wie es in der oben citirten Abhandlung für Hühnereiweiss angegeben ist. 100 g Bluteiweiss wurden mit der Lösung von 50 ccm Brom in 200 ccm Bromwasserstoffsäure von 45 bis 50 p. c. Gehalt an HBr in der Retorte übergossen und über Nacht stehen gelassen. Darauf erhitzt man einige Stunden lang auf etwa 50 bis 60° und später auf nahezu 100° so lange, als noch wesentlich Brom abdestillirt.

Um den Rest von freiem Brom und den grösseren Theil der Bromwasserstoffsäure zu entfernen, giesst man durch den Tubulus der Retorte 200 ccm absoluten Alkohol zu der Lösung und destillirt weiter, bis nur noch spärlich Bromäthyl übergeht. Darauf mischt man den Retorteninhalt mit 1 l Wasser. Es scheidet sich dadurch eine geringe Menge eines gelben Körpers ab, der wahrscheinlich zumeist aus bromirtem Fett besteht, und sobald er sich am Boden des Gefässes gesammelt hat, eine braune harzartige Masse bildet. Die decantirte und filtrirte Flüssigkeit ist von rein hellgelber Farbe.

Diese Flüssigkeit wird einige Tage zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei gelinder Wärme mit platinirtem Zink sich selbst überlassen, wobei man darauf achtet, dass die Einwirkung des Zinks höchstens so lange andauert, bis eine Trübung der Flüssigkeit durch Ausscheidung von Oxyleucinzink einzutreten beginnt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, bis zum Syrup eingedunstet, heiss mit etwa dem gleichen Volum siedendem absoluten Alkohol gemischt, wobei noch keine Fällung eintritt. Dann fügt man unter raschem Mischen weiter mindestens 800 ccm siedenden absoluten Alkohol hinzu, mischt und lässt das wohl verkorkte Gefäss etwa 12 Stdn. lang stehen, sammelt den Niederschlag, bringt ihn ohne Verzug zwischen eine Lage Filtrirpapier und setzt denselben 2 Stdn. lang einem starken Drucke aus. Den Presskuchen, der äusserst hygroskopisch ist, bringt man sofort in den Exsiccator über Schwefelsäure und lässt ihn vollständig austrocknen.

Um diesen Niederschlag für die Analyse rein darzustellen, muss er noch einer Reinigung unterzogen werden, welche man durch wiederholtes Fällen u. Auskochen der fein gepulverten Verbindung mit absolutem Alkohol, bis dieselbe in Wasser klar löslich ist, bewerkstelligt. Die Analyse von Salzen nach nur ein- oder zweimaliger Fällung ergab ganz unbestimmte Resultate. Das Filtrat wird nun für sich eingedunstet und der Rest der gelöst gewesenen organischen bromirten Verbindung so weit wie möglich nochmals mit Alkohol ausgefällt. In dem Filtrate dieses Niederschlages fand sich durch Verdunsten und Glühen einer kleinen Portion desselben in einer Platinschale noch organische Substanz, und es ward nun die Aufgabe, dieselbe hieraus zu gewinnen. Zu diesem Zwecke entfernt man zunächst durch Verdunsten den Alkohol, verdünnt den rückständigen Syrup mit Wasser und erwärmt so lange mit Aetzkalk, bis das sich hierbei bildende Ammoniak ausgetrieben ist. Die vom überschüssigen Kalk abfiltrirte und durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten Kalk befreite Flüssigkeit bringt man durch Eindampfen zur Syrupconsistenz und fällt die letzten Spuren des gelöst gewesenen Zinksalzes, das nun durch diese Operation in Kalksalz umgewandelt worden ist, wiederum mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung, die man bei dieser Behandlung zum Schlusse erhält, bringt man auf geeig-

nete Weise zur Krystallisation. Man sieht nach einiger Zeit prächtige, 1 bis 2 Zoll lange nadelförmige Krystalle anschiessen, die schon in ihrem Aeusseren völlige Gleichheit zeigten mit dem von KNOP aus dem Hühnereiweiss dargestellten krystallinischen Körper, den derselbe (1875. 399) näher beschrieben hat. Man erhielt auf diese Weise aus 100 g des betreffenden angewandten Eiweisskörpers 3 bis 4 g Krystallsalz. Zur weiteren Controle wurde von diesen krystallinischen Salzen je eine Brom- und Kalkbestimmung ausgeführt, und da die hierbei erhaltenen Zahlen mit den von KNOP für sein krystallinisches Salz gefundenen und den nach der aufgestellten Formel für das Salz berechneten übereinstimmten, die Identität dieser Verbindungen als erwiesen erachtet. Die Berechnung nach der von KNOP für dieses krystallinische Salz aufgestellten Formel $C_5H_{14}Br_2Ca_2O_6 = (C_2H_6O)_2 + (HBr)_2 + (CaO)_2 + CO_2$ fordert 19,51 p. c. Calcium und 39,02 p. c. Brom.

KOHN erhielt von dem Kalksalze aus:

Bluteiweiss:	19,67 p. c. Calcium und 38,97 Brom
Caseïn:	19,68 p. c. Calcium und 39,26 Brom
Horn:	19,47 p. c. Calcium und 39,31 Brom.

Durch diese Behandlung der Eiweisskörper, Bluteiweiss, Caseïn u. Horn wird jeder derselben in zwei Theile zerlegt, in das durch Alkohol ausgefällte amorphe Salz und den krystallinischen Körper. Die Bromirung auf diese Weise geschieht vollständig, indem weder Anfangs in der Retorte etwa nicht bromirtes Eiweiss zurück bleibt, noch während der ganzen Behandlung, die die reine Gewinnung der beiden Spaltungsproducte erheischt, irgendwo ein braunes unbestimmtes Zersetzungsproduct entsteht. Von Gasen wurde nur CO_2 bemerkt, deren Entwickelung in dem Augenblicke eintrat, indem man Alkohol in die Retorte zufügte, um die Bromwasserstoffs. als Bromäthyl abzudestilliren. Diese Entwickelung ist jedoch sehr gering, indem die CO_2 in Barytwasser geleitet nur 0,5 bis 1 g kohlensauren Baryt gab. Der übrige wesentliche Theil der CO_2 vereinigt sich mit Alkohol zu dem eben besprochenen krystallinischen Salze.

Bevor wir zu den Analysen der verschiedenen Zinksalze übergehen, sei noch erwähnt, dass ebenso wie mit Zink, die neue gebromte Säure mit Kalk und Baryt wohl charakterisirte Salze bildet. Die Kalksalze wurden, mit Ausnahme des vom Caseïn, in den übrigen zwei Fällen dargestellt und der Controle u. Sicherheit wegen auch analysirt. Die Darstellung geschah aus den betreffenden Zinksalzen, die man in Wasser löste, stark damit verdünnte und mit Aetzkalk erwärmte. Das Erwärmen setzt man so lange fort, bis das sich dabei entwickelnde Ammoniak ausgetrieben ist. Die filtrirte Kalksalzlösung dunstet man bis ungefähr zur Hälfte ein und leitet dann CO_2 in die so concentrirte Flüssigkeit, um den gelösten überschüssigen Kalk zu entfernen. Die Lösung des Kalksalzes löst nämlich etwas Aetzkalk auf. Nachdem man filtrirt, verdampft man weiter bis zur Syrupdicke und fällt unter Beobachtung der bei der Bereitung des Zinksalzes näher angegebenen Vorsichtsmaassregeln das Kalksalz mit siedendem absoluten Alkohol aus. Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie die beim Zinksalze beschriebene. Sowohl die Zink- wie die Kalksalze sind in reinem Zustande weisse amorphe Körper, die an der Luft so leicht wie Chlorcalcium zerfliessen, weshalb sie sorgfältig unter guten Exsiccatoren aufbewahrt werden müssen.

Die Analysen der Zink- und Kalksalze haben ergeben für

Bluteiweiss:	Berechnet:	I.	Gefunden: II.	III.
C_{17} = 180	— 25,80 p. c.	— 25,302 p. c.	25,8 p. c.	26,0 p. c.
H_{27} = 27	— 3,87	— 4,61	3,99	4,20
Br_2 = 160	— 23,0	— 23,72	23,32	23,42
N_3 = 42	— 6,02	— 6,38	6,17	5,87
Zn_2 = 128	— 18,36	— 18,62	18,52	—
O_{10} = 160	— 22,95	— —	—	—

Aus diesem Zinksalze ergiebt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck: $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_8$.

Diese Säure kann man sich als aus folgenden Bestandtheilen zusammengesetzt denken:

H_2O	= Wasser
H_3 N	= Ammoniak
$C_6H_{12}BrNO_2 + O_2$	= Bromdioxyleucin
$C_9H_{10}BrNO_3$	= Bromtyrosin
$C_{15}H_{27}Br_2N_3O_8$	

Von dieser Constitution hat diese Säure vorläufig den Namen Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure erhalten, wobei indessen zu beachten ist, dass der augenblickliche Stand der Untersuchung noch nicht gestattet darüber abzuurtheilen, ob nicht 1 Aequivalent O dem Tyrosin anzuheften und also Bromoxyleucin und Bromoxytyrosin darin anzunehmen sind.

Die Analysen des Kalksalzes haben ergeben für:

Kalksalz:	Berechnet:	I.	Gefunden: II.	III.
C_{15} = 180	— 27,7 p. c.	— 27,38 p. c.	27,48 p. c.	27,45 p. c.
H_{27} = 27	— 4,16	— 4,68	4,58	4,4
Br_2 = 160	— 24,65	— 24,37	24,39	24,35
N_3 = 42	— 6,4	— 6,201	6,28	6,24
Ca_2 = 80	— 12,4	— 12,08	12,0	—
O_{10} = 100	— 24,69	— —	—	—

Auch aus dem Kalksalze ergiebt sich für die wasserfreie Säure $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_8$.

2. *Caseïn.* Durch Aether entfettetes Caseïn wurde ebenso wie das Bluteiweiss behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass auf 100 g trocknes Caseïn nur 40 ccm Brom angewandt wurden. Schon diese Menge Brom ist etwas grösser als nöthig, so dass bei der weiteren Behandlung etwas Brom abdestillirt.

Die Analysen des aus Caseïn dargestellten Zinksalzes haben ergeben:

Zinksalz:	Berechnet:	Gefunden: I.	II	III.
C_{15} = 180	— 26,43 p. c.	26,17	26,48	26,46
H_{27} = 27	— 3,96	4,09	4,20	4,51
Br_2 = 160	— 23,49	22,92	23,49	23,40
N_3 = 42	— 6,16	5,99	6,37	6,39
Zn_2 = 128	— 18,79	19,16	19,06	—
O_9 = 144	— 21,17	—	—	—

Aus dem Caseïn-Zinksalze ergiebt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck: $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_7$.

Die Componenten dieser Säure sind demnach folgende:

H_2O	= Wasser
H_3N	= Ammoniak
$C_6H_{12}BrNO_2 + O$	= Bromoxyleucin
$C_9H_{10}BrNO_3$	= Bromtyrosin
$C_{15}H_{27}Br_2N_3O_7$.	

Mit Rücksicht auf diese Zusammensetzung hat diese Säure den Namen Bromoxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure erhalten.

3. *Horn.* Das Horn wurde ebenso wie das Caseïn bromirt. Nach der Behandlung mit Zink besteht die Hauptmasse des Productes auch hier in dem zerfliesslichen Zinksalze, aus dem auch das Kalksalz dargestellt wurde. Die Analysen dieser beiden Salze haben ergeben:

	Berechnet:	Gefunden:		
Zinksalz:		I.	II.	III.
C_9 = 108	= 25,41 p. c.	25,94	25,22	25,30
H_{17} = 17	= 4,00	4,23	4,18	4,20
Br = 80	= 18,82	18,62	18,60	18,70
N_2 = 28	= 6,58	6,43	6,48	6,73
Zn = 64	= 15,05	14,83	14,92	—
O_8 = 128	= 18,85	—	—	—

Aus diesem Zinksalze ergiebt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck: $C_9H_{17}BrN_2O_7$.

Als Componenten dieser Säure sind zu betrachten:

H_3 N	= Ammoniak
H_4 O_2	= 2 Wasser
C_9H_{10} Br $NO_3 + O_2$	= Bromoxytyrosin
$C_9H_{17}BrN_2O_7$.	

Mit Rücksicht auf diese Zusammensetzung hat die Säure den Namen Ammon-Bromoxytyrosinsäure erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:		
Kalksalz:		I.	II.	III.
C_9 = 108	= 26,93 p. c.	26,70	26,77	26,78
H_{17} = 17	= 4,23	4,34	4,41	4,39
Br = 80	= 19,95	19,55	19,81	19,51
N_2 = 28	= 6,98	7,27	6,97	7,08
Ca = 40	= 9,97	10,00	10,16	—
O_8 = 128	= 31,94	—	—	—

Auch aus dem Kalksalze ergiebt sich für die wasserfreie Säure $C_9H_{17}BrN_2O_7$.

3. *Weitere Zersetzungsproducte der aus dem Caseïn und Horn dargestellten Zinksalze.* — In der Absicht aus dem aus Caseïn dargestellten Zinksalze das Barytsalz zu gewinnen und die dabei entweichende Menge Ammoniakgas quantitativ zu bestimmen, wurden 40 g Zinksalz in wenig Wasser gelöst und die Lösung desselben mit 15 g Baryt, mehr als nöthig war, um das Zink auszufällen, 3 Stunden lang bei Siedehitze digerirt. Das entweichende Ammoniak wurde in einer mit der Retorte verbundenen und mit Salzsäure gefüllten Vorlage aufgefangen. Nach beendigter Operation wurde der Inhalt der Retorte vom ausgefällten Zink und überschüssigen Baryt abfiltrirt und der gelöste Baryt durch Einleiten von CO_2 entfernt. Aus diesem letzten Filtrate, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, wurde mit Alkohol ein Körper in Form

eines weissen flockigen Niederschlages ausgefällt. Nach wiederholter Reinigung durch mehrmaliges Umfällen und Auskochen mit Alkohol wurde er unter dem Exsiccator getrocknet und der Analyse unterworfen. Die in der Vorlage enthaltene Salzsäure, die das Ammoniak absorbirt hatte, wurde für sich zur Trockne gebracht und der zurückgebliebene Salmiak gewogen.

Cohn fand hierbei, dass die in dem Salmiak enthaltene Menge Ammoniak genau der Quantität Ammoniak entsprach, welche in den 40 g Caseïn-Zinksalz nach der Berechnung enthalten sind.

Es wurde bereits gezeigt, dass NH_3 einer von den Componenten ist, aus denen die aus den Eiweisskörpern dargestellten bromirten Säuren zusammengesetzt zu betrachten sind. Die Analyse der so gewonnenen Barytverbindung zeigt, dass diese Verbindung *Bromoxyleucinbaryt* ist:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_6 = 72	— 18,99 p. c.	18,66	18,70	18,52
H_{12} = 12	— 3,16	3,38	3,40	3,49
Ba = 137	— 36,14	35,81	35,88	—
N = 14	— 3,69	3,54	3,42	3,55
Br = 80	— 21,11	20,83	20,90	21,27
O_4 = 64	— 16,91	—	—	—

Die Formel $C_6H_{12}BrNBaO_4$ lässt sich auflösen in

$C_6H_{12}BrNO_2 + O$ = Bromoxyleucin und

BaO = Baryt.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, hat sich durch diese Behandlung des Zinksalzes mit Baryt, durch Abspaltung von Ammoniak und Bromtyrosin, Bromoxyleucinbaryt gebildet. NH_3 ist als solches, wie gezeigt wurde, entwichen, jedoch konnte abgeschiedenes Bromtyrosin nicht nachgewiesen werden. Diese Verbindung erhält man auf diese Weise nicht unzersetzt. Die Untersuchung des abfiltrirten überschüssigen Baryts zeigte, dass eine reichliche Menge CO_2 darin enthalten war, welche aus dem Bromtyrosin stammen muss. Welche Producte aber weiter dabei gebildet werden, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

In der Voraussetzung, dass aus dem aus dem Horn gewonnenen Zinksalze, das, wie oben gezeigt, nur NH_3, Bromoxytyrosin und Wasser als nähere Bestandtheile enthält, vielleicht Oxytyrosin abgespalten werden könnte, wurde es der gleichen Behandlung mit Baryt unterworfen. Es entwich hierbei auch Ammoniak, aber die Menge desselben entsprach lange nicht der aus der angewandten Quantität Zinksalz berechneten.

Die Analyse der hierbei erhaltenen, mit Alkohol ausgefällten Verbindung ergab folgende Zahlen, welche der Formel $C_9H_{21}BrN_2BaO_{10}$ entsprachen.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II	III.
C_9 = 108	= 20,26 p. c.	19,14	20,07	19,88
H_{21} = 21	= 3,94	4,35	4,08	4,16
Br = 80	= 15,01	14,87	15,43	14,94
N_2 = 28	= 5,25	5,12	4,99	5,12
Ba = 136	= 25,51	25,26	25,27	—
O_{10} = 160	= 30,03	—	—	—

Aus dieser Barytverbindung ergiebt sich für die wasserfreie Säure folgender Ausdruck: $C_9H_{21}BrN_2O_9$.

Als Componenten dieser Säure sind anzusehen:

$$\begin{array}{lll} H_3 & N & = \text{Ammoniak} \\ H_8 & O_4 & = 4\ \text{Wasser} \\ C_9H_{10}BrNO_2 + & O_2 & = \text{Bromoxytyrosin} \\ \hline C_9H_{21}BrN_2O_9. & & \end{array}$$

Bei dieser Behandlung des aus Horn dargestellten Zinksalzes ist also keine weitere Spaltung eingetreten; es hat sich einfach das Zinksalz in die entsprechende Barytverbindung umgesetzt, unter Mehraufnahme von zwei Aequivalenten Wasser. Die aus Horn erhaltene Säure ist also eine constante Verbindung, die sich auf diesem Wege nicht spalten lässt.

Die Abhandlung, welcher der vorstehende Auszug entnommen, ist 1876 als Promotionsschrift in Druck erschienen. Die Untersuchungen in der damit bezeichneten Richtung sind seit der Zeit im Laboratorium von W. Knop in Leipzig fortgesetzt. Eine Abhandlung, welche die Resultate der Untersuchungen von bei gewöhnlicher Temperatur bromirtem Eiweiss, Caseïn, Nackenband vom Rind (Ligamentum nuchae), Horn, Rosshaar, Federn, Fischbein, Seide, Rindfleisch, Rinderblase, Hausenblase und Leim enthält, wird demnächst der Oeffentlichkeit übergeben werden.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass man den Ueberschuss vom freien Brom und den freien Bromwasserstoff vor der Behandlung mit Zink vollständig durch platinirte Bleifolie hinwegnehmen kann. Dieses Verfahren erleichtert die Darstellung der Salze aller der in vorstehendem Artikel beschriebenen gebromten Säuren ausserordentlich, und gestattet auch noch diejenigen Spaltungsproducte der Eiweisskörper zu untersuchen, welche durch Bromiren derselben bei 90 bis 100° in mässiger Lösung, ohne Mitwirkung von Alkohol, entstehen. Diese sind mit den vorigen nicht identisch.

Leipzig im April 1878.

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Fäulniss des Elastins und Mucins, von G. Wälchli. *Elastin* wurde aus dem Nackenbande vom Ochsen dargestellt, indem man dieses mit einer Mischung von Alkohol und Aether und dann mit Wasser kochte, um alles Fett und Bindegewebe zu entfernen, hierauf mit Essigsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Kalilauge kochte, bis das Gewebe zu quellen begann. Schliesslich wurde nochmals zur Entfernung des Kalis mit schwach essigsaurem Wasser gekocht. Man digerirte es mit Ochsenpankreas, bis es in Lösung gegangen, und untersuchte die faulig riechende Flüssigkeit. Aus 93 g Elastin waren nach 14tägiger Fäulniss 1,74 g Ammoniak, 8,15 g Valeriansäure, 9,4 g Glykokoll + Leucin entstanden, ausserdem Kohlensäure, die das nicht an Valeriansäure gebundene Ammoniak sättigte, und als Hauptmasse eine syrupige peptonartige Materie. Diese Substanzen, sowie das Fehlen irgend eines aromatischen Spaltungsproductes charakterisiren das Elastin als eine dem Glutin verwandte Substanz. — *Mucin* wurde aus Weinbergschnecken (*Helix pomatia*) bereitet, indem man mit einem Hammer das Gehäuse zerschlug und das Thier in kleine Stücke schnitt, wobei eine schleimige, bläulich opalisirende Flüssigkeit hervorquillt, die jedoch keine Mucinreaction giebt. Die zerschnittenen Schnecken wurden dann mit Glaspulver fein zerrieben, die breiige Masse auf Filzfilter gebracht und mit siedend heissem Wasser übergossen. Das gelblich opalisirende Filtrat, mit starker Essigsäure versetzt, giebt einen reichlichen weissen flockigen Niederschlag von Mucin. Dasselbe wurde getrocknet, in Flaschen vertheilt, zur Entfernung der Essigsäure und des Fettes mehrfach mit Aether geschüttelt und schliesslich nochmals an der Luft getrocknet. Es wurde mit Ochsenpankreas versetzt, bis zur Lösung auf 35—40° erwärmt und schliesslich die faulige Flüssigkeit der Untersuchung unterworfen. Man fand unter den flüchtigen Fäulnissproducten Indol u. Phenol, ausserdem einen eigenthümlich riechenden öligen Körper, der zur weiteren Untersuchung wenig geeignet war: ferner Buttersäure, eine nicht krystallisirende, süss schmeckende, die Fehling'sche Lösung kräftig reducirende Substanz, die kohlens. Kupfer und kohlens. Barium zersetzte und anscheinend damit amorphe durch Alkohol fällbare Salze gab. Die

erhaltenen Resultate bestätigen die Ansicht, dass das Mucin ein Paarling von Eiweiss mit einem zuckerartigen Körper ist. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 71.)

Ueber die Catechine, von ARM. GAUTIER. 3. Mitth. (vgl. 1877. 790): Die *Catechine* des *Gambirs*. Das Gambir ist das getrocknete Extract aus den Blättern von Uncaria gambir, einer Rubiacee aus Cinchona, welche im östlichen Asien cultivirt wird. Diese Substanz, welche nicht selten mit dem Catechu verwechselt wird, dient in Europa zum Gerben und Färben. Grossbritannien allein consumirt jährlich 20000 Tonnen. Das Gambir besteht hauptsächlich aus einer Catechugerbsäure und krystallinischen Substanzen, welche man bis jetzt allgemin mit dem Namen Catechin bezeichnet und mit dem Catechin aus Catechu identificirt hat. Durch die vorliegenden Untersuchungen hat Vf. festgestellt, dass das Gambir drei untereinander und von den früher untersuchten verschiedene Catechine in wechselnden Mengen enthält. Um dieselben zu trennen, verfährt man folgendermaassen: Das Gambir wird gepulvert, mit kaltem Wasser erschöpft und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Hierauf wird die Masse in verdünntem Alkohol gelöst und mit essig. Blei behandelt, bis der Niederschlag hellgelb erscheint. Man filtrirt, destillirt den Alkohol zum Theil im Kohlensäurestrome ab, entfernt das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, destillirt abermals $^3/_4$ der Flüssigkeit im Kohlensäurestrome ab und lässt erkalten. Das hierdurch erhaltene erste Catechin (A) ist vollständig weiss. Man wäscht es mit siedendem Wasser und trocknet Die Flüssigkeiten werden hiernach abermals auf $^2/_3$ concentrirt und man erhält durch Abkühlen ein zweites Catechin (B), welches von (A) in Zusammensetzung, Löslichkeit u. Schmelzpunkt differirt. Endlich dampft man die Mutterlauge bis zur Syrupdicke ein u. erhält ein neues Product, welches aus einem öligen Körper und einem krystallinischen dritten Catechin (C) besteht. Diese drei Catechine müssen rasch mit ausgekochtem kalten Wasser auf kalkfreien Filtern gewaschen und im Vacuum oder in einer Kohlensäureatmosphäre unterhalb 50° getrocknet werden. Aus 1 kg Gambir wurden von A 150, von B 20 und von C 6—7 g erhalten. Die Analyse ergab für A die Formel $C_{40}H_{38}O_{16} + 2H_2O$, für B $C_{42}H_{36}O_{16} + H_2O$ und für C $C_{40}H_{38}O_{16} + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei allen dreien bei 120—130°. A und C haben hiernach in wasserfreiem Zustande die gleiche Zusammensetzung, sind aber dennoch verschieden. A bildet kleine schiefe rhombische Prismen, C sehr feine Nadeln, welche von jenen durchaus verschieden sind. A schmilzt bei 204—205°, B bei 176 bis 177° und C bei 163°. 100 Thle. Wasser lösen bei 50° von A 9,9, von C nur 5,3 Thle Durch diese verschiedene Löslichkeit ist auch die Trennung durch fractionirte Krystallisation bedingt. (C. r. 86. 668.)

Ueber die Harnstoffbestimmung mit Hülfe von unterbromigsaurem Natron, von G. HÜFNER. Diese Methode giebt, wie Vf. früher gezeigt, jederzeit ein Deficit. Bei seinen ersten Versuchen mit dem von ihm beschriebenen Apparate (1871. 228) betrug das Deficit nahezu 6 p. c.; später wurde es durch SCHLEICH bis auf 1 p. c. und darunter reducirt (1874. 742). Im Laufe der Zeit hat sich nun Vf. davon überzeugt, dass sich das Deficit nie ganz beseitigen lässt. Die Ursache davon liegt in der Absorption von Stickgas durch die Lauge. Bei den neueren Versuchen wurde nun beobachtet, dass der Verlust an Stickstoff um so grösser wird, je concentrirter die Lauge ist. Ohne auf die Ursachen dieser Erscheinung näher einzugehen, hat Vf. zunächst festgestellt, wie gross die Stickstoffmenge ist, welche durch eine nach KNOP's Vorschrift bereitete, noch ungebrauchte Lauge aus einer bekannten Hornstoffmenge ausgetrieben wird. Drei Versuchsreihen, welche von ihm und seinen Schülern, HAIDLEN und SCHWARZENHÖLZER ausgeführt wurden, ergaben, dass im Mittel aus 1 g Harnstoff 354,3 ccm Stickstoff (auf 0° und 760 mm reducirt) entwickelt werden. Die zur Berechnung der vorhandenen Harnstoffmenge h aus dem gefundenen, über Wasser abgelesenen Stickstoffvolumen v dienende Formel darf demnach künftig jedenfalls lauten:

$$h = \frac{v(b-b')}{760 \cdot (1 + 0{,}00366\, t)} \cdot \frac{1}{354{,}3}$$

wo b den Barometerstand, b' die Spannung des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t bedeutet. Es ergab sich aus den Versuchen ferner, dass kleine Schwankungen in der Menge der angewandten Harnstofflösung ohne wesentlichen und jedenfalls ohne gesetzmässigen Einfluss auf die gesuchte Constante sind und dass auch die mittleren bez. wahrscheinlichen procentischen Fehler der Einzelbestimmung einer jeden Reihe äusserst geringe sind. Schliesslich führt Vf. noch einige nützliche Regeln für den Gebrauch des Apparates an: 1. Für die Füllung des kleinen Harnbehälters ist es räthlich, sich eines langen, spitz ausgezogenen Trichters zu bedienen, der bis in die Hahnbohrung hineinragt. Nach beendigter Füllung wird der Hahn, dessen Bohrung gleichfalls zu füllen ist, geschlossen und ein etwaiger geringer Ueberschuss der Lösung aus dem weiteren Gefässe herausgespült. 2. Die Lösung sei womöglich nur einprocentig. Ein vorläufig angestellter Versuch wird sogleich lehren, ob ein Harn unverdünnt zu gebrauchen ist. 3. Vor jedem neuen Versuche muss der Harnbehälter sehr sorgfältig (am raschesten mit Aetheralkohol) getrocknet werden, da ein Rest von nur einem Zehntelcubikcentimeter Flüssigkeit bei Anwendung einer einprocentigen Lösung schon einen Verlust von 1 mg Harnstoff veranlassen kann. 4. Der Hahn muss, damit er leicht beweglich bleibe, sehr häufig gefettet werden. (Z. f. physiol. Chem. 1. 355.)

Zur Bereitung der elastischen Gelatinecapseln, von E. Rennard. 1 Thl. Gelatine lässt man in 2 Thln. Wasser aufquellen und löst sie dann unter gelindem Erwärmen. Hierauf fügt man 4 Thle. conc. Glycerin hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade so lange, bis 5 Thle. zurückbleiben, d. h. bis alles Wasser verdunstet ist. In diese warme geschmolzene Masse taucht man dann die Formen aus Zinn etc. (Pharm. Z. f. Russl. 17. 164.)

Technische Notizen.

Sprengmittel, nach G. Fahnejelm. (Engl. Pat.) 45 bis 75 Thle. Nitroglycerin, 15 bis 30 Holzkohle, 5 bis 25 Kalinitrat oder -chlorat, $^1/_2$ bis 5 irgend ein Carbonat und $^1/_2$ bis 5 Thle. neutrales Bindemittel. (Ber. Chem. Ges, 10. 2245.)

Reinigung von Leuchtgas, nach R. W. Wallace und C. Fr. Claus. (Engl. Pat Nr. 272 vom 20. Jan 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 263.)

Correctionsgewichte, von A. Verbeek. (Deutsch. Patent.) Die Gewichte haben die Bestimmung, bei der Correctur der Wagenangaben zur bequemen und directen Ermittelung der Luftschwere zu dienen. Sie sind auf denselben Umstand basirt, welcher die Berichtigung der von der Wage erhaltenen Resultate nothwendig macht, nämlich auf den des Gewichtsverlustes nach Maassgabe der verdrängten Luftmassen, indem sie einfach aus zwei Metallkörpern bestehen, welche zwar eine gleiche absolute Schwere besitzen, in ihrer räumlichen Ausdehnung jedoch um eine Einheit, z. B. um einen Liter, verschieden sind; der grössere Körper wird allezeit um so viel mehr von der Luft getragen werden, als der kleinere, und demzufolge so viel leichter erscheinen, als gerade das Gewicht eines Liter Luft beträgt, so dass es nur einer Vergleichung beider auf der Wage bedarf, um zur Kenntniss der jeweiligen Luftschwere zu gelangen, und zwar in einer Genauigkeit, wie sie nur mit der betreffenden Wage erreichbar ist. Die aus dem Gewichtsverluste der Zulagegewichte u. aus Volumänderungen durch etwaige aussergewöhnliche Zimmertemperatur hervorgehenden Differenzen im Werthe von Bruchtheilen eines Milligramms werden einfach durch Addition oder Subtraction beglichen. Die Zeichnung, welche als Beispiel von Correctionsgewichten von 200 g Gewicht und 1 l Volumen-Differenz beim kaiserl. Patentamte eingereicht wurde, stellte dieselben in der Form umgekehrter abgestumpfter Kegel mit Knopf zum Anfassen dar. Der kleinere Körper wird, wenn aus Messing bestehend, einen Raum von etwa 25 ccm einnehmen; für den grösseren, welcher hohl anzufertigen und bei seiner Dünnwandigkeit des wechselnden Luftdruckes wegen, wie überhaupt zu vergrösserter Widerstandsfähigkeit, innerlich gehörig zu versteifen ist, ist als Dimension der Höhe (ohne Knopf) 13 cm, des oberen Durchmessers 11 cm und des unteren 9 cm angenommen, welche Maasse, kommt das Volumen des Knopfes noch hinzu, einem Rauminhalte von 1025 ccm, nämlich gerade 1000 ccm mehr, als der Inhalt des massiven Körpers entsprechen. Um sich solcher Correctionsgewichte bedienen zu können, sind die Schalenbügel der von Verbeek gebauten Wagen für 200 g schon geräumig genug zu ihrer Aufnahme. (D. Ind.-Ztg. 1878. 66.)

Verfahren zur Reinigung von Graphit; patentirt für Gebr. Bessel. Der unreine rohe Graphit wird mit einer geringen Menge (1—10 p. c.) einer organischen Substanz vermischt, welche, wenn flüssig, mit Wasser nicht, oder doch nur wenig mischbar ist, wenn fest, von Wasser nicht aufgelöst, resp. nicht benetzt wird. Diese Substanzen, soweit sie praktisch zur Anwendung kommen können, sind nun folgende: Alle Fette des Thier- und Pflanzenreiches, alle ätherischen Oele, alle Harze des Pflanzen- und Mineralreiches, Caoutchoukkörper, Petroleum, Paraffin, Benzol, Fuselöl, Bienen- und Pflanzenwachs, Ozokerit etc. Die Mischung des Graphits mit dem gewählten Körper wird möglichst innig gemacht, damit alle Theile des ersteren mit diesem in Berührung kommen. Darauf wird diese Mischung in Wasser eingetragen und letzteres bis zum lebhaften Kochen erhitzt. Bei diesem Kochen sieht man die Blättchen des Graphits in der Flüssigkeit in die Höhe steigen, während die erdigen Substanzen am Boden zurückbleiben. Man schöpft den oben schwimmenden Graphit ab und trocknet ihn. Wenn man ohne vorherige Mischung mit einem der angeführten Stoffe den Graphit einfach mit Wasser kocht, so findet eine solche Trennung nicht statt, ebenso wenig erreicht man dieselbe durch Schlämmen. Die Operation gelingt vorzugsweise mit den schuppigen Varietäten des Graphits. (Pol. Notizbl. 33. 45.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 20. **Chemisches Central-Blatt.** 15. Mai 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. 1er Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Post anstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Aluminiums, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Koenig, *Schwefelkohlenstofflampe zur Desinfection von Kellern, Gährlocalen u. zum Einschwefeln der Fässer.* Die Lampe besteht aus einem zweihalsigen Wulff'schen Fläschchen von 200 ccm Inhalt, dessen eine Oeffnung mit einem durchbohrten Korke verschlossen ist, in welchem sich eine gerade, einen baumwollenen federkieldicken Docht tragende Glasröhre befindet, die bis auf den Boden des Fläschchens reicht. Die zweite Oeffnung, durch welche man den Schwefelkohlenstoff einbringt, ist durch einen, eine möglichst enge, rechtwinkelig gebogene Glasröhre tragenden Kork geschlossen. Das Ende dieser letzteren Röhre muss von dem Dochte der Flamme möglichst entfernt sein. Das Fläschchen wird zu $^3/_4$ mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, wobei wegen der Explosibilität des Schwefelkohlenstoffdampfes grosse Vorsicht geboten ist. Reicht die den Docht enthaltende Röhre möglichst bis auf den Boden der Flasche, so ist die Anwendung der Lampe gefahrlos. Soll die Lampe zum Einschwefeln von Fässern verwendet werden, so wird die den Docht tragende Röhre rechtwinkelig umgebogen und die Flamme durch das seitliche Zugloch in das Fass eingeführt. (Pharm. Centralh. **19**. 119.)

Rud. Biedermann, *Bunsen-Brenner aus Glas.* (Pol. J. **227**. 398.)

3. Anorganische Chemie.

F. Kohlrausch, Ueber das *Dichtigkeitsmaximum einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser.* Gelegentlich einer Untersuchung über das elektrische Leitungsvermögen der Schwefelsäure (1856) fand Vf. das spec. Gew. einer nahe gesättigten Säure (H_2SO_4) etwas kleiner als dasjenige einer etwa 97procent. Lösung. Die hiernach entstehende Vermuthung, dass die wässerige Schwefelsäure unterhalb der vollständigen Concentration ein Maximum der Dichtigkeit besitzt, schien interessant genug, um sie besonders zu prüfen; nicht nur wegen der Bedeutung des spec. Gewicht für die Praxis, sondern auch, weil hier das schlagendste Beispiel einer Verdichtung der Substanz durch chemische Kräfte vorliegen würde. Man weiss freilich von der Essigsäure, dass das spec. Gewicht ihrer wässerigen Lösung Anfangs zunimmt, um später wieder abzunehmen. Bei dem geringen Unterschiede der Dichtigkeit von Wasser und Essigsäure ist dies jedoch weniger zu verwundern, als wenn ein Gemisch aus Schwefelsäure und dem etwa halb so dichten Wasser dichter ist als die erstere für sich allein. Die mehrfach aufgestellten bekannten Tabellen über das spec. Gew. der wässerigen Schwefelsäure (z. B. von URE, BINEAU, KOLB) führen freilich eine bis zu der Verbindung H_2SO_4 stets wachsende Dichtigkeit auf, indessen sind diese Tabellen aus weiter auseinander liegenden Beobachtungen interpolirt, wobei die unerwartete Eigenthümlichkeit entgehen konnte. Mit Hülfe einer Schwefelsäure, die man durch zweimaliges Umkrystallisiren einer nur schwach rauchenden Nordhäuser Säure erhielt, liess sich die obige Vermuthung leicht bestätigen. Ein wenig Wasser, auf diese Säure vorsichtig aufgespritzt, gab langsam untersinkende Tropfen. (Durch Zusatz von ein wenig salpetersaurem Diphenyl-

amin zum Wasser entsteht in der Schwefelsäure eine starke blaue Färbung der Tropfen, welcher von Conrad dem Vf. angegebene Versuch in einer Vorlesung gezeigt werden kann.) Nach einigen Dichtigkeitsbestimmungen von Flüssigkeiten, welche man durch allmäliges Verdünnen mit gewogenen Wassermengen erhielt, ist der Gang des spec. Gewichtes (bei 18°; Wasser von 4° gleich Eins) zwischen 90 und 100 p. c. etwa der folgende.

Gewichtsproc. an H_2SO_4	Spec. Gew.	Gewichtsproc. an H_2SO_4	Spec. Gew.
90	1,8147	96	1,8372
91	1,8200	97	1,8383
92	1,8249	98	1,8386
93	1,8290	99	1,8376
94	1,8325	100	1,8342
95	1,8352		

(Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8**. 675.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber die *reducirenden Wirkungen des Palladiumwasserstoffes.* Die Verbindung von Palladium mit Wasserstoff liefert bei ihrer allmäligen Dissociation activen Wasserstoff, den man je nach Abhaltung oder Zutritt von indifferentem Sauerstoffe sowohl zu kräftigen Reductionen als auch zu den stärksten Oxydationen sehr bequem verwenden kann. Bei reichlichem Zutritte von Sauerstoff wird neutrale Jodkaliumlösung schnell zersetzt, Indigolösung oxydirt, Ammoniak zu salpetriger Säure umgewandelt; Reductionen sind damit schon früher ausgeführt von Graham u. A. Die an dem mit Wasserstoff beladenen Palladiumbleche auftretenden Reductionen und Oxydationen zeigen vollkommene Analogie mit den Reductionen und Oxydationen durch Fäulnissprocesse, wie Vf. dieselben in seiner Abhandlung über die Gährungsprocesse (Pflüger's Arch. **12**. 16) kurz geschildert hat. *Benzol* wird durch Palladiumwasserstoff und atmosphärische Luft zu Phenol oxydirt; daneben bildet sich noch ein Körper, der sich mit Kalilauge braun färbt. (Z. f. physiolog. Chem. **1**. 396.)

4. Organische Chemie.

Ch. T. Kingzett, Untersuchung über die *Cacaobutter.* (J. Chem. Soc. **33**. (1878. 1.) 38; C.-Bl. 1878. 49.)

E. Drechsel und **H. Möller,** Ueber *Carbokomensäure* und *Carbogallussäureäther.* Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung von Aetherkomensäure mit einer eben solchen Lösung von 1 Mol. Natriumalkoholat, so entsteht ein gelber, anscheinend amorpher Niederschlag, der auf Zusatz von 1 Mol. Chlorkohlensäureäther bei Digestion auf dem Wasserbade schnell weiss wird. Man filtrirt ab, dampft auf dem Wasserbade ein und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um. Der Aether krystallisirt in feinen weissen, seideglänzenden Nadeln und Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich sind; von Alkohol und Aether werden sie leicht aufgenommen. Schmelzp. +87° (uncorr.), schmilzt daher unter heissem Wasser, bevor er sich löst (Diäthermekons. verhält sich ebenso, schmilzt aber bei +110°). Die Verbindung ist der Analyse zufolge isomer mit Diäthermekonsäure; bei ihrer Verseifung, die sehr leicht erfolgt, zerfällt die entsprechende Säure in Kohlensäure und Komensäure. Ist letztere zweibasisch und das ätherkomepsaure Natron $C_4H_2O\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.ONa\end{cases}$, so ist die neue Verbindung:

$C_4H_2O\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.O.CO.O.C_2H_5\end{cases}$. Allem Anscheine nach ist der Carbokomensäureäther, wie die Verff. ihn nennen, der erste Repräsentant einer neuen Reihe zusammengesetzter Aether, die alle auf ähnliche Weise zu erhalten sind, wenigstens ist es den Vff. gelungen, aus der Gallussäure die entsprechende Verbindung darzustellen. Der Carbogallussäureäther krystallisirt ebenfalls in weissen Nädelchen, ist in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich; unter kochendem Wasser schmilzt er, löst sich dann und krystallisirt beim Erkalten aus. Schmelzp. +116,5° (uncorr.) (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 163.)

J. Busch, Ueber das *Verhalten von Tetrachloräther und Acetyl-Chloralkoholat gegen Cyankalium und alkoholisches Kali.* Die Einwirkung von Cyankalium auf den von Henry dargestellten Tetrachloräther, $CCl_3-CH:Cl.O.C_2H_5$, ist äusserst schwach; man erhielt nach mehrstündiger Einwirkung im Wasserbade fast die ganze Menge des angewandten Aethers unverändert wieder, während der Rückstand einen starken Geruch nach Isonitril zeigte. Alkoholisches Kali dagegen wirkt energisch auf den Aether ein, wobei ein ungesättigter Aether, $CCl_2 = CCl.O.C_2H_5$, entsteht. Derselbe giebt ein Bromsubstitutionsproduct, $CCl_2Br-CClBr.O.C_2H_5$, und verwandelt sich durch Einleiten von Chlor in ein Product, welches die Zusammensetzung des Pentachloräthers, $C_2Cl_5.O.C_2H_5$, besitzt. Das erwähnte Bromproduct giebt mit essigsaurem Silber eine acetylirte Verbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $CCl_2Br(C_2H_3O_2)_2.O.C_2H_5$. Vf. untersuchte ferner das Verhalten des von V. Meyer

erhaltenen Acetylchloralkoholates, $CCl_3-CH<^{O.(C_2H_3.CO)}_{O.C_2H_5}$, gegen Cyankalium und alkoholisches Kali. Letzteres spaltet Chloroform ab, während ersteres in der Weise auf ihn einwirkt, dass sich unter Blausäureentwickelung Chlorkalium u. dichloressigs. Kalium bildet. (Ber. Chem. Ges. **11**. 445.)

E. Bourgoin, Ueber ein *neues pyrogenes Derivat der Weinsäure*: das *Dipyrotartrylaceton (acétone dipyrotartrique)*. Wenn man Weinsäure für sich oder mit Bimstein gemengt destillirt, so bildet sich neben Brenzweinsäure zugleich immer eine geringe Menge einer brenzlichen Flüssigkeit, welche auf dem Destillationsproducte schwimmt und deren Entstehung unvermeidlich ist. Indem Vf. etwa 10 kg Weinsäure in dieser Weise verarbeitete, konnte er einige 100 g dieser Flüssigkeit sammeln, welche im rohen Zustande mehr oder weniger gefärbt erscheint und ausserordentlich durchdringend und unangenehm riecht. Es sind darin wenigstens drei verschiedene Substanzen enthalten, nämlich 1. ein bei 230° siedendes Oel als Hauptproduct, 2. eine andere bei 275° siedende Flüssigkeit und 3. eine schwärzliche feste Substanz von harziger Natur, welche ein Condensationsproduct der beiden ersten Substanzen zu sein scheint. Denn wenn man die erste Flüssigkeit einige Stunden lang auf 300° erhitzt, so färbt sie sich dunkler, wird dicker, ihr Siedepunkt steigt allmälig und nach der Beseitigung des bis 280° übergehenden Antheiles bleibt ein schwarzer sehr dicker Rückstand, welcher in Alkohol und Aether unlöslich ist. Um die am leichtesten flüchtige Flüssigkeit welche den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bildet, zu trennen, sondert man zuerst eine Fraction bis 260° und aus dieser den zwischen 226 und 235° siedenden Antheil ab; durch eine dritte Rectification endlich erhält man eine Flüssigkeit, welche ziemlich constant 230° siedet. Die Analyse, welche mit chromsaurem Blei ausgeführt wurde, ergab die Formel $C_5H_8O_2$, welche zu der Formel der Brenzweinsäure in sehr einfacher Beziehung steht, indem sie sich von letzterer nur durch ein Minus von Wasser und Kohlensäure unterscheidet: $C_{16}H_8O_9 = C_2O_4 + H_2O_2 + C_5H_8O_2$. Wenn die Formel in der That so einfach wäre, dann läge hier ein Homologes des Allylenoxydes vor; aber da der Siedepunkt des letzteren bei 62 bis 63° liegt, während das pyrogene Derivat der Weinsäure erst bei 230° siedet, so kommt letzterem jedenfalls eine complicirtere Formel zu, was auch durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wird. Diese ergab nämlich 5,18. Die Formel $C_{16}H_{12}O_4$ verlangt 4,84. Die Differenz zwischen beiden Zahlen ist vielleicht weniger durch eine Verunreinigung des Productes als durch eine Veränderung desselben bei höherer Temperatur bedingt. Denn während die Substanz selbst sowie ihr Destillat farblos ist, erschien das in dem Ballon nach der Dampfdichtebestimmung bleibende Product etwas gefärbt. Jedenfalls aber ergiebt sich hieraus, dass der pyrogene Körper von zwei Molekülen Weinsäure abstammt: $2C_{10}H_6O_8 = 2C_2O_4 + 2H_2O_2 + C_{16}H_{12}O_4$. Vf. will in einer ausführlicheren Abhandlung zeigen, dass dem in der That so ist und dass der Körper dieser Entstehungsweise zufolge als ein Aceton zu betrachten ist, weshalb Vf. es auch *Dipyrotartrylaceton* oder *Dipyrotartraceton* nennt. Dasselbe ist ein neutraler, in Wasser ausserordentlich schwer löslicher Körper, welcher seinerseits eine geringe Menge Wasser löst, das sich durch geschmolzenes Chlorcalcium entfernen lässt. Es ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. Sein Geruch ist stark, aromatisch, nicht unangenehm. Die Dichte kommt der des Wassers nahe. Es absorbirt in der Kälte unter Wärmeentwickelung Brom, wird von wässeriger conc. Chromsäurelösung aber so stark angegriffen, dass es sich sofort zum Sieden erhitzt. (C. r. **86**. 671.)

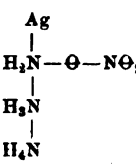
W. G. Mixter, Ueber *Amylidenaminsilbernitrat*. Nach Strecker giebt Valeraldehydammoniak mit Silbernitrat einen weissen pulverigen Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure in der Wärme leicht löst (1864. 770 o.). Ueber die Zusammensetzung dieses Niederschlages wird nichts Näheres mitgetheilt. Vf. hat ohne Zweifel dieselbe Verbindung durch Verdunstung einer gemischten Lösung von alkoholischem Ammoniak mit Valeraldehydammoniak und überschüssigem Silbernitrat erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{22}N_4O_3Ag$ und die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

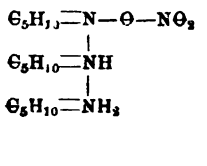
$$3(C_5H_{10}ONH_2) + AgNO_3 = C_{15}H_{22}N_4O_3Ag + 3H_2O.$$

Die Verbindung löst sich unter Abscheidung von Silber in siedendem Wasser. Die klare Lösung, im Wasserbade zur Trockne gedampft, hinterlässt einen schwarzen Rückstand und eine leicht lösliche krystallinische Masse, welche Silber enthält und mit Schwefelsäure erhitzt rothe Dämpfe entwickelt. Durch Destillation mit wässerigem Ammoniak erhält man im Destillate Krystalle, welche Silber reduciren. Durch Säuren wird der Körper beim Erwärmen unter Abscheidung eines Oeles zersetzt, welches den Geruch des Valeraldehydes besitzt. Diese Reactionen lassen erkennen, dass die Verbindung Amyliden, Nitro- und Amidogruppen enthält und dem salpeters. Silberoxydammoniak Rose's, $3NH_3AgNO_3$ (I), entspricht (II):

I. $\left.\begin{matrix}H_3N\\H_3N\\H_3N\end{matrix}\right\}AgNO_3$

II. $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}{=}NH\\C_5H_{10}{=}NH\\C_5H_{10}{=}NH\end{matrix}\right\}AgNO_3$

III.


IV.


Betrachtet man die entsprechende Ammoniakverbindung als Diammoniumargentammoniumnitrat (III), so ist das Valeraldehydderivat als Diamylidenammoniumargentamylidenammoniumnitrat (IV) aufzufassen. Das Amylidenaminsilbernitrat ist in Wasser, wässerigem Ammoniak, Alkohol und Aether unlöslich, leicht löslich in alkoholischem Ammoniak, aus welcher Lösung es krystallisirt erhalten wird. Durch verdünnte Salzsäure wird es zersetzt und das Filtrat vom Silberchlorid giebt beim Abdampfen Salmiakkrystalle. Schwefelwasserstoff zersetzt die in Aether suspendirten Krystalle gleichfalls unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, welcher Schwefel, Silber, einen Kohlenwasserstoff oder unzersetzte Substanz und Ammoniumnitrat enthält. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Waschen mit Wasser beim Abdampfen ein dickes gelbes Oel, aus dessen Analyse sich die Formel $C_{25}H_{50}N_2S_2$ berechnen lässt. Es scheint demnach eine Mischung von $C_{15}H_{30}N_2$ u. $2(C_5H_{11}S)$ zu sein. Wird die conc. ätherische Lösung mit Salzsäure versetzt, so entsteht eine weisse geronnene Masse, welche nicht ganz frei von anhaftendem Oele zu erhalten ist. Diese Substanz ist in Alkohol, Aether und unter Abscheidung eines Oeles auch in heissem Wasser löslich. Mit Platinchlorid giebt die alkoholische Lösung zuerst einen hellgelben und nach wenigen Minuten dunkelrothbraunen geronnenen Niederschlag. (Sill. J. [3] **15**. 205)

A. Guyard, *Synthese der Phtalsäure*: 1. *Aus Salicylsäure und Kohlenoxyd.* Sauerstoff verbindet sich bekanntlich mit Benzol und Phenol, das Phenol seinerseits absorbirt Kohlensäure und giebt Salicylsäure und die Salicylsäure verbindet sich, wie Vf. gefunden hat, mit Kohlenoxyd zu Phtalsäure. Um diese Synthese auszuführen, erhitzt man entweder ein Gemenge von Schwefelsäure und Ferrocyankalium (welches Kohlenoxyd entwickelt) mit Salicylsäure und behandelt nach Vollendung der Reaction die Masse mit Aether, welcher die Phtalsäure extrahirt; oder man erhitzt ein Gemenge von Schwefelsäure und Ameisensäure (welches gleichfalls Kohlenoxyd giebt) mit Salicylsäure und verfährt übrigens ebenso. Die auf beiden Wegen erhaltene Phtalsäure ist identisch mit der aus Naphtalin. — 2. *Aus Resorcin und Kohlenoxyd.* Das Benzol verbindet sich mit 2 At. Sauerstoff zu Resorcin und letzteres nimmt leicht Kohlenoxyd auf, um Phtalsäure zu geben. Da hierbei aber immer überschüssiges Resorcin vorhanden ist, so verbindet sich die Phtalsäure gleich wieder mit diesem zu Fluoresceïn. Um die Reaction auszuführen genügt es, ein Gemenge von Resorcin, Schwefelsäure u. Ameisensäure zu erhitzen und nachher mit einem Alkali zu neutralisiren, worauf die schöne für das Fluoresceïn charakteristische gelbgrüne Fluorescenz auftritt. — 3. *Aus Salicylsäure, Resorcin und Oxalsäure.* Wenn man Salicylsäure mit Oxalsäure und Schwefelsäure oder besser Resorcin mit demselben Säuregemenge erhitzt, d. h. mit einem Gemenge, welches zugleich Kohlensäure und Kohlenoxyd giebt, so erhält man weder Phtalsäure noch Fluoresceïn. Erhitzt man aber Salicylsäure und Resorcin mit einem Gemenge von Oxalsäure und Glycerin, d. h. mit einer Mischung, welche Anfangs Kohlensäure und späterhin Kohlenoxyd giebt, so sieht man die Kohlensäure frei entweichen und die Phtalsäure oder das Fluoresceïn auftreten, sobald die Kohlenoxydentwickelung beginnt. Bei allen diesen Reactionen vollziehen sich die Synthesen mit einer vollkommenen Glätte unter den Augen des Beobachters und lassen sich nach Belieben regeln und in ihren Phasen überschauen. Diese Synthesen beweisen, dass die Phtalsäure der Convergenzpunkt der beiden Reihen des Benzols und des Naphtalins ist. Sie entsteht aus dem einen durch Aufbau, aus dem anderen durch Abbau. — 4. *Aus Benzoësäure.* Bekanntlich wandelt sich die Phtalsäure leicht in Benzoësäure um; die umgekehrte Reaction ist dagegen schwer zu realisiren, obwohl sie sich durch die einfache Gleichung $C_8H_6O_4 = C_7H_6O_2 + CO_2$ ausdrücken lässt. Sie gelingt indess leicht, wenn man die Verbindung der Kohlensäure mit der Benzoësäure in Gegenwart von Resorcin von Statten gehen lässt. Es genügt in der That Benzoësäure mit Natriumdicarbonat und Resorcin vorsichtig zu erwärmen und die Masse mit Wasser zu behandeln, um eine Lösung zu erhalten, welche alle Eigenschaften des Fluoresceïns besitzt. — 5. *Durch Juxtaposition und Abbau.* Geringe Mengen von Phtalsäure wurden erhalten, als man ein Gemisch von Benzylchlorid, C_7H_7Cl, Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, und Salpetersäure erhitzte. Die beiden erst genannten verbinden sich nicht sogleich, sondern können längere Zeit nebeneinander bestehen, bis endlich die Verbindung eintritt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 247.)

E. Schunck und **H. Roemer,** Ueber den *Vergleich des α-Purpurins mit der Purpuroxanthincarbonsäure und über Anthraflavon.* Eine Bemerkung in Bezug auf die Erwiderung von Rosenstiehl, S. 133. (Ber. Chem. Ges. **11**. 431)

Th. Sachs, Ueber *Curarin*. Vf. hat zunächst gezeigt, dass das von Preyer dargestellte sog. schwefels. Curarin (1865. 878) der Hauptsache nach aus phosphors. Kalk mit Spuren von kohlens. Kalk bestand, welche mit etwas anhaftender brauner Masse verunreinigt waren. Er stellte sodann essigsaures Curarin dar und prüfte dessen Reactionen: 1. Natriumplatinchlorid erzeugt einen voluminösen schwach gelblichweisen Niederschlag von $NC_{36}H_{88}HCl + PtCl_2$, der sich rasch zersetzt. 2. Kaliumquecksilberjodid: schwach strohgelber Niederschlag. 3. Kaliumcadmiumjodid: weisslicher Niederschlag, löst sich beim Erhitzen theilweise. Dieses Reagens steht aber dem Kaliumquecksilberjodid so sehr an Empfindlichkeit nach, dass sich dieser Niederschlag nicht zur Darstellung des Curarins empfiehlt. 4. Kaliumplatincyanür: flockiger, gelblichgrauer Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen grossentheils löst. 5. Kaliumplatinchlorür: ähnlicher Niederschlag, löst sich ebenfalls fast ganz beim Erhitzen, beim Erkalten bildet sich eine schwache Trübung, die überstehende Flüssigkeit ist schön lasurblau gefärbt. Die Trübung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure, indem sich eine violette Lösung bildet. 6. Goldchlorid: röthlichgrauer Niederschlag. Der Goldniederschlag hält sich, wie es scheint, unter der Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet, unzersetzt, beim Abfiltriren und Auswaschen tritt theilweise Zersetzung ein, indem sich metallisches Gold abscheidet. Diese Verbindung ist also zur Analyse ebenso ungeeignet wie die Platinverbindung. 7. Gerbstoff: schwache Trübung, steht an Empfindlichkeit den meisten übrigen Reactionen nach. 8. Pikrinsäure: reichlicher voluminöser gelber Niederschlag. 9. Kaliumquecksilberchlorid: weisser voluminöser Niederschlag, welcher nach längerem Auswaschen trübe durch das Filter geht. 10. Phosphorsaures Natron, 11. arsensaures Natron, 12. jodsaures Kali, 13. Schwefelcyankalium, 14. Kaliumeisencyanür, 15. Kaliumeisencyanid ergeben sämmtlich amorphe Niederschläge von weisslicher Farbe, mit Ausnahme des letzteren, welcher gelb gefärbt ist. Diejenigen Reactionen, welche nur eine Veränderung der Farbe bewirken, bleiben als bekannt unberührt, da die Empfindlichkeit derselben den meisten der angeführten Reactionen und namentlich der des Jodquecksilberkaliums weitaus nachsteht. Aus der Arbeit hat sich ferner Folgendes ergeben. Die Preyer'sche Darstellung des Curarins ist unausführbar, weil Curare an absoluten Alkohol nur geringe Spuren löslicher Substanz abtritt. Das Curare enthält in runder Zahl 75 p. c. in kaltem Wasser löslicher Bestandtheile. Die Preyer'sche Platinverbindung ist ihrer raschen Zersetzbarkeit wegen zur Analyse durchaus ungeeignet und daher die von Preyer für das Curarin aufgestellte Formel unrichtig. Aus gleichem Grunde ist auch die Goldverbindung für diesen Zweck unbrauchbar. Die aus der Analyse des pikrinsauren Curarins abgeleitete Formel dieses Alkaloids ist $NC_{36}H_{88}$, woraus sich das Mischungsgewicht zu 265 berechnet, also grösser, als es nach der oben angegebenen Quecksilberbestimmung gefunden wurde. Die Angabe von Preyer, dass Curarin mit Schwefelsäure eine prachtvoll blaue Farbe abgiebt, ist unrichtig, da sich Curarin mit Schwefelsäure roth färbt. Das Curarin findet sich im Curare an Schwefelsäure gebunden, nicht, wie Roulin und Boussingault angeben, an Essigsäure. Das salzsaure und schwefelsaure Curarin sind sehr unbeständig und beide nicht krystallisirbar. (Ann. Chem. 191. 254.)

G. Bruylants, Ueber die *Producte der trocknen Destillation des Calciumpimarates*. In seiner ersten Notiz über die Producte der trocknen Destillation des Colophoniums hat Vf. nur das Auftreten von Propion, Aethylen, Propylen und Amylen erwähnt. Eine ausführlichere Untersuchung hat ergeben, dass sich nicht nur die folgenden Verbindungen der fetten Reihe: Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, sondern auch Kohlenwasserstoffe aus der aromatischen Reihe bilden, z. B. Toluol, Dimethylbenzol, Methyläthylbenzol, und Kohlenwasserstoffe aus der Camphergruppe, wie Tereben und Ditereben (vgl. Ciamician 1877. 584). Vf. ist demnach der Ansicht, dass die Pimarsäure durch Verbindung zweier Moleküle Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ entstanden ist; in dem einen derselben muss die Propylgruppe C_3H_7 durch Oxydation in Propionyl, $C_3H_5O_2$, umgewandelt sein: $C_6H_3(C_3H_7.CH_3) — C_6H_3(C_3H_5O_2.CH_3.)$ (Ber. Chem. Ges. II. 447)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Munk, Ueber die *Einwirkung des Wassers und ihre Beziehung zu den fermentativen Spaltungen*. Vf. hat durch Versuche festgestellt, welche Zersetzungsproducte aus solchen organischen Körpern, die bei den fermentativen Vorgängen im Organismus in Frage kommen, durch Wasser bei höherer Temperatur gebildet werden und welches die Temperaturgrenzen sind, innerhalb deren die Spaltung in der angegebenen Richtung erfolgt. Die zu prüfenden Substanzen waren Traubenzucker, Milchzucker, Rohrzucker, Gummiarten, Glykoside (Salicin und Amygdalin), Eiweisskörper, Amide, Amidosäuren, Taurocholsäure, Glykocholsäure und Fette. Die Substanzen wurden mit Wasser in Röhren eingeschmolzen und 4—6 Stunden lang im Luftbade auf Temperaturen erhitzt, die innerhalb enger Grenzen höchstens um 10° variirten. Unter Verweisung auf die Einzelheiten der Versuche beschränken wir uns auf die Mittheilung des Resultates, dass durch Wasser allein die nämlichen Spaltungsproducte der verschiedensten organischen Verbindungen erhalten werden, wie solche

unter der Einwirkung der Fermente des Darmkanales und bei den fermentativen Processen überhaupt entstehen. Damit eröffnet sich die Aussicht, dass es gelingen dürfte, das chemische Verhalten von Substanzen und ihre Umsetzungen im Organismus gewissermaassen vorauszusagen, dadurch, dass man die Einwirkung des Wassers insbesondere bei hohen Temperaturen auf jene Substanzen studirt. Zum Mindesten wird sich durch diese, unter einfacheren Bedingungen und ausserhalb des Organismus anzustellende Untersuchung ein ziemlich sicherer Anhalt dafür gewinnen lassen, in welcher Weise sich die Umwandlung der zu prüfenden Stoffe unter den complicirteren Verhältnissen des Thierkörpers höchst wahrscheinlich vollziehen wird. (Z. f. physiol. Chem. **1**. 357.)

R. Warington, Ueber die *Nitrification der Ackererde*. (J. Chem. Soc. **33**. (1878. 1) 44; C.-Bl. 1878. 180.)

K. Huber, *Tyrosin und sein Vorkommen im thierischen Organismus*. Vf. hat die sog. Charcot'schen Krystalle untersucht, und erklärt dieselben auf Grund mikrochemischer Reactionen, sowie der Reactionen, welche eine möglichst reine Lösung der Krystalle gaben, für Tyrosin, eine Ansicht, die schon von Friedreich ausgesprochen war. Indessen gelang es nicht, aus Lösungen Krystalle von derselben Form wieder zu erhalten. Von diesen Beobachtungen ausgehend, richtete Vf. weiterhin seine Aufmerksamkeit auf das Vorkommen von Tyrosin in Krystallform im Organismus überhaupt. Es ist bekannt, dass sich Tyrosin mitunter auf der Oberfläche faulender Leber, Niere etc. ausscheidet; anscheinend unabhängig von den pathologischen Processen; in anderen, weit häufigeren Fällen dagegen nicht, dass es ferner in zerfallenden „weissen" Thromben, käsigen Herden vorkommt, jedoch nicht constant. Als wesentliche Bedingungen für die Entstehung resp. Ausscheidung betrachtet Vf. möglichsten Abschluss von der atmosphärischen Luft und einen bestimmten Feuchtigkeitsgrad der Gewebe. So erklärt sich die Bildung von Tyrosinkrystallen in Organen, die in Methyl-Alkohol aufbewahrt sind. Derselbe schützt die Organe vor der eigentlichen Fäulniss, entzieht ihnen aber kein Wasser, wie der Aethyl-Alkohol. Als unterstützende Momente können hinzukommen: erhöhte Temperatur, einzelne für seine Bildung specifisch wirkende Stoffe und vielleicht im lebenden Körper Verlangsamung des Blutkreislaufes. Sind diese Verhältnisse oder wenigstens die hauptsächlichsten unter ihnen gegeben, so sind alle Bedingungen zur Bildung des Tyrosins erfüllt und es findet sich sowohl im lebenden Organismus wie im abgestorbenen beide Mal als Zersetzungsproduct der Eiweisskörper und besonders der zelligen Gebilde, mit Ausnahme der rothen Blutkörperchen. Seine Bildung im lebenden Körper ist jedoch eine raschere als im todten. — Versuche, die Krystalle aus normalem Gehirne, Milz, Lunge, Muskeln durch Fäulniss darzustellen, unter verschiedenen Bedingungen, hatten negative Resultate. (Arch. d. Heilk. **18**. 485; Med. C.-Bl. **16**. 199.)

Ch. Richet, Ueber die *Säure des Magensaftes* In seiner ersten Untersuchung über diesen Gegenstand (C. r. **84**. 1514; cit. C.-Bl. 1877. 552) hat Vf. gefunden, dass der frische und reine Magensaft fast nur Mineralsäuren enthält. Wenn er sich selbst überlassen bleibt, so tritt Gährung ein und organische Säuren treten auf. Nahrungsmittel, mit Magensaft vermischt und der künstlichen Verdauung überlassen, erhöhen die Acidität desselben um 20, 50 ja selbst 70 p. c. Diese Vermehrung ist die Folge des Auftretens organischer Säuren, doch bleibt die Mineralsäure, wenn keine Fäulniss eintritt, immer im Ueberschusse. Das Ferment, welches die Nahrungsmittel sauer macht, scheint zum Theil durch die festen, nicht filtrirbaren Substanzen zurückgehalten zu werden, und zum Theil in die gelösten Stoffe überzugehen. In einer folgenden Untersuchung (C. r. **85**. 155; C.-Bl. 1877. 630) hat Vf. dann weiter gezeigt, dass die Säure, welche sich während der Verdauung im Magensafte bildet, Fleischmilchsäure ist. Die vorliegende Arbeit hat ausschliesslich den Zweck, die Natur der im frischen Magensafte enthaltenen Mineralsäure festzustellen. Es hat sich bestätigt, dass dieselbe Salzsäure ist, allein nicht im freien Zustande, sondern verbunden mit Tyrosin, Leucin und vielleicht mit noch anderen ähnlichen Substanzen, d. h. der thierische Magensaft enthält ein Salz mit einer schwachen, von den Eiweisskörpern derivirenden Base, welches in der wässerigen Lösung zum Theil unzersetzt, zum Theil in Leucin und freie Säure gespalten existirt. (C. r. **86**. 676.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber *Oxyhämoglobin und Methämoglobin*. Palladiumwasserstoff wandelt bei Abwesenheit von atm. Luft *Oxyhämoglobin* in wässeriger Lösung in Methämoglobin vollständig um. *Methämoglobin* kann somit nur weniger Sauerstoff enthalten als Oxyhämoglobin; es kann kein Hyperoxyd dem Oxyhämoglobin gegenüber sein. Dem entsprechend giebt eine Mischung von Methämoglobin und Hämoglobin bei völliger Abwesenheit von freiem Sauerstoff mit Kalilauge behandelt Hämatin und daneben entsteht sofort Hämochromogen. Methämoglobin wird durch Fäulniss bei Ausschluss von freiem Sauerstoff zu Hämoglobin umgewandelt, und dies kann bei Anwendung einiger Vorsichtsmaassregeln in krystallisirtes Oxyhämoglobin, noch leichter in Kohlenoxydhämoglobin übergeführt werden. Auch Hämochromogen und Globulinsubstanz scheinen in faulenden Flüssigkeiten in Hämoglobin synthetisch wieder überzugehen, doch müssen in dieser Hinsicht weitere Versuche noch einige Zweifel beseitigen. Blutflecke auf Zeug, Holz und dergl. werden nach

dem geschilderten Verhalten des Methämoglobin noch nach vielen Jahren wieder Hämoglobin liefern und unbeschadet anderer Untersuchungsmethoden auf Hämoglobin mit Spectroskop, Krystallisation, Einwirkung von O_2, CO etc. geprüft werden können. (Z. f. physiol. Chem. 1. 396.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. Garnier, Ueber den *Garnierit*. Dana hat dem Garnierit (vgl. 1876. 632) zuerst in der 5. Ausgabe seiner Mineralogie die Formel $10(MgO,NiO)8\,SiO_2 + 3H\ddot{O}$ gegeben. Zahlreiche Analysen dieses Minerales veranlassten den Vf, dafür die nicht sehr abweichende Formel $(MgO,NiO)SiO_2 + nH\ddot{O}$ aufzustellen. Allein diese muss auch noch in gewisser Weise modificirt werden, weil in dem Minerale noch andere zufällige Bestandtheile, wie Eisen, Aluminium, Chrom, Kobalt und Kupfer vorkommen. Auch der Wassergehalt variirt zwischen 5 und 12 p. c. Es ist ferner zu bemerken, dass die beiden Hauptbasen, Nickeloxydul und Magnesia, nicht in einem bestimmten Verhältnisse vorkommen, dass aber die Summe des darin enthaltenen Sauerstoffes immer die Hälfte des in der Kieselsäure gebundenen beträgt. Die beiden Basen können also einander in jedem Verhältnisse vertreten. Die Farbe des Minerales ist je nach dem Nickelgehalte sehr verschieden und zeigt alle Töne zwischen Weiss durch Grünlich-bis intensiv Smaragdgrün. Es wurde sogar eine Probe analysirt, in der das Nickel gänzlich fehlte. Diese war durchscheinend und schwach gelblich gefärbt u. hatte die Zusammensetzung 41,80 Kieselsäure, 37,38 Magnesia, 1,36 Eisenoxydul und 20,39 Wasser. Die Formel dieses Minerales, $3MgO,2SiO_2 + nHO$, nähert sich der Dana'schen Formel, wenn darin das Nickel ganz durch Magnesia vertreten ist. Vf. hatte dieses Magnesiumhydrosilicat mit dem Gymnit von Massachusetts verglichen, aber da es mit dem Garnierit von Neu-Caledonien zusammen vorkommt, welcher sich unter denselben geologischen Bedingungen findet, so wird man es als nickelfreien Garnierit ansehen müssen. Eine andere smaragdgrüne Probe dagegen enthielt auf 44,40 Kieselsäure 38,61 Nickeloxydul und nur 3,45 Magnesia bei einem Gehalte von 0,43 Eisenoxydul, 1,68 Thonerde u. 1,07 Kalk, worin das Sauerstoffverhältniss der Basen und der Kieselsäure wieder nahezu 1:2 ist. (C. r. 86. 684.)

Stan. Meunier, *Künstliche Darstellung des Brochantits*. Ein Spaltungsstück von Bleiglanz wurde in eine mässig conc. Lösung von Kupfersulphat gebracht u. darin 11 Mon. liegen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte sich das Schwefelblei stark angegriffen und mit einer Menge krystallinischer, sehr glänzender Rosetten von lebhaft smaragdgrüner Farbe bedeckt. Zugleich fand sich in der Flüssigkeit ein pulverförmiger Absatz von weissem schwefels. Blei. Die grüne Verbindung zeigte alle Eigenschaften des Brochantits. Schon Field hat eine Verbindung von der Zusammensetzung dieses Minerales auf künstlichem Wege erhalten, indem er eine mit wenig Kali versetzte Lösung von Kupfersulphat auf 250° erhitzte (Jahresb. 1862. 215), doch scheinen die Versuchsbedingungen des Vfs. mehr den natürlichen zu entsprechen. In der That enthält nach einer Analyse von Magnus (Pogg. Ann. 42. 468) der Brochantit Bleioxyd, und Delafosse berichtet über ein Vorkommen dieses Minerales in Ungarn neben Bleiglanz. Was den chemischen Vorgang bei dieser Umwandlung des Bleiglanzes betrifft, so ist Vf. nicht im Stande, darüber nähere Angaben zu machen. (C. r. 86. 686.)

M. Ballo, *Chemische Untersuchung des Wassers des Donaustromes bei Budapest*. (Ber. Chem. Ges. 11. 441.)

T. Gr. Young, Ueber das *Gas der Hundsgrotte*. (J. Chem. Soc. 33. 1878. 51; C.-Bl. 1878. 166.)

7. Analytische Chemie.

Davis, *Bestimmung der Säuren des Stickstoffes in dem käuflichen Vitriolöle*. Vf. beschreibt eine ihm durch **J. Watts** mitgetheilte Methode, welche darin besteht, dass man die betr. Schwefelsäure in ein graduirtes Rohr bringt, welches mit Quecksilber gefüllt in einer Quecksilberwanne steht. Durch Schütteln reducirt das Metall in kurzer Zeit alle Stickstoffsäuren zu Stickoxyd. Man bringt dann das Quecksilber durch Eintauchen des Rohres in die Wanne auf gleiches Niveau mit dem äusseren Spiegel und liest ab. (Chem. News 37. 45.)

G. Lunge, Zur *Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure*. Vf. bestätigt, dass die Reductionsmethode zur Bestimmung der Salpetersäure mittels Zink und Eisen unter Anwendung der von Eder (1877. 467) angegebenen Vorsichtsmaassregeln gute Resultate giebt, hält dieselbe aber dann für zu umständlich und zieht die verbesserte Pelouze'sche Methode vor, worauf er näher eingeht. — Was die in vorstehender Notiz von Davis beschriebene Methode von Watts betrifft, so ist dieselbe vollkommen genau und lässt sich auch in Fällen anwenden, wo reducirende Substanzen, z. B. arsenige Säure oder organische Substanzen, vorhanden sind. Vf. beschreibt einen Apparat, durch welchen sich die Be-

stimmung leicht ausführen lässt und führt Beleganalysen an, die die Genauigkeit derselben darthun. (Ber. Chem. Ges. **11**. 434.)

Wiesner, *Phloroglucin zur Nachweisung der Holzsubstanz.* Bei seinen Studien über die chemische Beschaffenheit der Pflanzengewebe hat Vf. vor Kurzem (S. 198) ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Holzsubstanz entdeckt, das Phloroglucin, ein im Pflanzenreiche sehr häufig vorkommender Körper, der auch durch Spaltung vieler höher zusammengesetzten Pflanzenstoffe, z. B. des Maclurins, entsteht. Bringt man einen Tropfen einer halbprocentigen Lösung von Phloroglucin auf einen Fichtenspan u. benetzt die Stelle mit einem Tropfen Salzsäure, so tritt alsbald eine schöne, lebhaft rothe, etwas in's Violette ziehende Färbung ein. Beim Eintrocknen tritt der violette Ton deutlicher auf. Im durchfallenden Lichte, wenn z. B. ein dünner Schnitt, durch Fichtenholz geführt, nach Behandlung mit Phloroglucin und Salzsäure bei Spiegelbeleuchtung im Mikroskope besehen wird, tritt der violette Ton gleichfalls stark hervor. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich. Eine 0,01 procentige Lösung von Phloroglucin ruft nach Befeuchtung mit Salzsäure eine noch ganz deutliche Rothfärbung an Fichtenholz hervor. Aber selbst eine Lösung, in welcher nur mehr 0,001 p. c. Phloroglucin enthalten ist, kann unter bestimmten Vorsichten die Reaction noch zu erkennen geben. Legt man nämlich einen Fichtenspan in eine solche Lösung hinein und lässt man denselben 24 Stdn. darin liegen, so ruft Salzsäure nach einiger Zeit an diesem Holze noch eine erkennbare Rothfärbung hervor. Man hat es also hier mit einer äusserst empfindlichen Reaction auf Phloroglucin zu thun. Aber auch die kleinsten Spuren von Holzsubstanz in vegetabilischen Geweben lassen sich durch Phloroglucin nachweisen, besser noch als durch das vom Vf. in die Pflanzenanatomie eingeführte schwefels. Anilin. Die zartesten Keimlinge lassen mit Hülfe dieser Reaction schon eine Verholzung der Gefässe erkennen; die Spur von Holzsubstanz, welche Vf. mit Hülfe von schwefels. Anilin im Korke vor längerer Zeit entdeckte, lässt sich mit diesem Reagens in noch auffälligerer Weise auffinden.

In praktischer Beziehung dürfte diese Reaction nicht ohne Werth sein. Alle Holzschleifstoffpapiere werden durch dieses Reagens intensiv roth. Freilich darf diese Reaction bei Papier nur mit Vorsicht angewendet werden, da nicht nur das Holz, sondern jedes verholzte Gewebe durch dieselbe angezeigt wird. Und völlig gebleichter Holzstoff würde durch diese Reaction nicht aufgedeckt werden können, da die Bleiche ja gerade die sogen. Holzsubstanz, diesen so häufig auftretenden Begleiter der Cellulose, zerstört. Jede Spur von Holzsubstanz im Hanfe und selbst im Flachse lässt sich durch das Phloroglucin nachweisen. Flachsproben, die durch schwefelsaures Anilin nur sehr wenig gefärbt werden, nehmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine sehr lebhafte rothe Farbe an. Für die Unterscheidung der Flachs- und Hanfsorten ist das Phloroglucin ein nicht zu unterschätzendes Hülfsmittel. Auf die starke Verholzung der Jute hat Vf. schon vor Jahren aufmerksam gemacht und gezeigt, dass man Hanf von Jute durch schwefelsaures Anilin sehr gut unterscheiden könne. Für diese Unterscheidung ist das Phloroglucin fast schon zu empfindlich. Wollte man diese Reaction dennoch für diesen Zweck benutzen, so müsste man das Phloroglucin sehr verdünnen. Die schöne rothe Farbe, welche verholzte Gewebe und verholzte Pflanzenzellen, z. B. Jute, annehmen, wenn sie mit einer halbprocentigen Lösung von Phloroglucin zusammengebracht und dann mit Salzsäure — man kann aber auch andere Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure u. dgl. hierzu verwenden — befeuchtet werden, legt den Gedanken nahe, ob nicht das Phloroglucin zum Färben der Jute u. anderer verholzter Fasern oder daraus gefertigter Gewebe benutzt werden könnte. Doch traut sich Vf. in dieser Frage kein Urtheil zu. Sollte der angeregte Gedanke nicht schon von vornherein verwerflich sein, so mögen die betreffenden Fachleute sich hierüber aussprechen. (Pol. J. **227**. 397.)

8. Technische Chemie.

Tschérnoff, Ueber die *Herstellung und Bearbeitung des Stahles.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **37**. 73. 81. 133.)

C. O. Cech, Ueber die *russische Methbrauerei.* (Pol. J. **227**. 395.)

F. Lossen, *Anwendung des Sauerstoff-Schwefelkohlenstoff-Lichtes in der Photographie* Vf. hat hierüber Versuche ausgeführt, an deren Fortsetzung er zur Zeit verhindert ist; er theilt deshalb die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Die Angaben von anderer Seite, dass, wenn man die photographische Wirksamkeit des Sauerstoff-Schwefel-Lichtes = 1 setzt, die des Sauerstoff-Schwefelkohlenstoff-Lichtes = $^7/_8$, die des Magnesiumlichtes = $^1/_2$ sei, hat er nicht bestätigt gefunden; vielmehr ergab sich, dass das Sauerstoff-Schwefelkohlenstoff-Licht dem Lichte des Magnesiums nachsteht. Durch eine enge Blende, welche in allen Versuchen gleichweit von der Lichtquelle entfernt angebracht wurde, liess er bestimmte Mengen der verschiedenen Lichter auf Bromsilberplatten wirken, wobei Sorge getragen war, dass die Belichtung bei allen Versuchen genau dieselbe war (ca. $^1/_2$ Sec.). Die Wirkungen der verschiedenen Flammen waren auf derselben Platte verzeichnet (die Platte war mit Pappe bedeckt, aus welcher einzelne Streifen ausgeschnitten und wieder eingesetzt

waren, die dann aufgehoben und nach der Belichtung wieder aufgelegt wurden). Bei der nun folgenden Hervorrufung unterlagen sonach alle Bilder der Lichtwirkungen derselben Behandlung. Die Wirkung des Magnesiumlichtes übertraf stets die des Sauerstoff-Schwefelkohlenstoff-Lichtes. Wurde keine Blende angewendet, so war das Resultat ein umgekehrtes, woraus man schliessen darf, dass die Beobachtungen Anderer durch Vergleichung ungleich grosser Flammen erhalten wurden. (Phot. Arch. **19**. 70.)

Feser, *Apparat zur Werthbestimmung einer Milch ohne chemische Analyse.* Das vom Vf. construirte Lactoskop ist ganz aus Glas gefertigt und enthält auf einem am Grunde innerhalb des Apparates eingeschmolzenen Milchglasröhrchen in bestimmter Entfernung von dem gegenüberliegenden farblosen Glascylinder mehrere eingebrannte schwarze Linien. Der äussere Glasmantel ist in Cubikcentimeter graduirt und trägt zugleich die Fettprocentscala. Man giebt nun zur Bestimmung des Buttergehaltes einer Milch durch die beigegebene Saugröhre eine kleine abgemessene Menge der gut gemischten Milch ins Innere des Apparates und hierauf so viel Brunnenwasser in allmälig kleineren Absätzen, bis die dunklen Linien am Milchglasröhrchen eben wieder deutlich sichtbar werden und abgezählt werden können. Hiernach liest man aus dem Niveau der Flüssigkeit mittels der Scala unmittelbar den Buttergehalt ab. In Verbindung mit einem Aräometer reicht dieses Instrument hin, den Werth der Milch zu bestimmen. Der Apparat wird von Joh. Greiner in München gefertigt. (Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1878. 23; Pol. Notizbl. **33**. 75.)

Duclaux, Das *Reifen und die Krankheiten des Cantal-Käses.* (Pol. J. **227**. 414.)

Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Aluminiums,

von

Berthelot.

Vf. hat vor Kurzem (S. 251) gezeigt, dass die reciproken Substitutionen des Sauerstoffes und der Halogene in ihren metallischen Verbindungen von der bei der Bildung dieser Verbindungen entwickelten Wärmemenge abhängen. Er hat diese Untersuchung jetzt auch auf die sauer reagirenden Chloride, Bromide und Jodide des Aluminiums ausgedehnt. Das Material dazu erhielt er von Sainte-Claire Deville u. Troost, welche dasselbe noch von ihren Untersuchungen über die Dampfdichten übrig hatten. Bei der Untersuchung wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen:

1. Man löste die Verbindung in Wasser, maass die entwickelte Wärmemenge, fällte dann das Aluminium durch eine äquivalente Menge Ammoniak, maass wieder die dabei auftretende Wärmemenge und nahm dann die Differenz zwischen der Bildungswärme des wasserfreien Salzes und der des gefällten Oxydes.

2. Man löste das wasserfreie Salz in Wasser, welches Bromkalium gelöst enthielt (3 KBr für Al_2Cl_3); andererseits wurde Bromaluminium in einer äquivalenten Wassermenge gelöst, welches Chlorkalium enthielt (3 KCl für Al_2Br_3). Die Differenz zwischen beiden Wärmemengen gestattet die Differenz zwischen der Bildungswärme des Chloraluminiums u. des Bromaluminiums zu berechnen, da beide Körper in wasserfreiem Zustande angenommen wurden; denn der Endzustand beider Lösungen ist absolut identisch. Uebrigens ist dies eine allgemeine Methode, welche sich in allen ähnlichen Fällen anwenden lässt. Folgendes sind die Resultate, welche man erhielt unter Anwendung von 400 und 800 g Wasser im Calorimeter:

Chloraluminium:

Al_2Cl_3 + Wasser	(1 Thl. + 130 Thl. Wasser)	entw. bei +9° . . .		+76,6
„ „	(1 Thl. + 110 „)	„ . . .		+76,1
„ „	(1 Thl. + 130 „)	„ . . .		+76,4
			Mittel	+76,3

Den beiden letzteren Lösungen wurden zugesetzt: $3\,NH_3$ (1 Aeq. = 2 l), wodurch entwickelt wurden: $+10{,}45$ oder $+3{,}48 \times 3$.

Da die durch Verbindung von verdünnter Salzsäure mit verdünntem NH_3 entwickelte Wärmemenge $+ 12{,}45$ ist, so ergiebt sich für Al_2O_3 (Hydrat) $+ 3\,HCl$ (verdünnt) eine Wärmeentwickelung von $3(12{,}45 - 3{,}48 = 8{,}97$ oder $+9{,}0)$, also $+27{,}0$. Hieraus berechnet sich die Differenz zwischen der Bildungswärme des Aluminiumchlorides und Aluminiumoxydes:

Anfangssystem $Al_2 + Cl_3 + O_3 + H_3 +$ Wasser; Endsystem Al_2Cl_3 gelöst:

$Al_2 + Cl_3 = Al_2Cl_3$ entw.	x	$Al_2 + O_3 +$ Wasser $= Al_2O_3$ (Hydrat)	y
$Al_2Cl_3 +$ Wasser . .	$+ 76{,}3$	$3(H+Cl) = 3\,HCl$ (verdünnt) .	$+117{,}9$
$3(H + O) = 3\,HO$.	$+103{,}5$	Verbindung mit Al_2O^3 (Hydrat) .	$+ 27{,}0$
	x $+179{,}8$		y $+144{,}9$

$$y - x = +34{,}9.$$

Die Bildungswärme des Aluminiumoxydhydrates übertrifft die des wasserfreien Chlorides um $+34{,}9$, d. i. $+11{,}6 \times 3$. Wenn man mit Thomsen annimmt, dass diese letztere gleich 160,9 beträgt, so ist die Bildungswärme des Aluminiumoxydes gleich 195,8. Diese Zahlen beziehen sich auf das Aluminiumhydrat. Um zu dem Anhydrid überzugehen, fehlen genaue Bestimmungen und sind auch nicht leicht zu erhalten. Indessen gestatten die für die metallischen Oxyde bekannten Thatsachen die Annahme, dass die Differenz nicht sehr beträchtlich ist, da die bei der Trennung des Wassers von dem Oxyde absorbirte Wärmemenge durch die bei der molecularen Condensation des letzteren entwickelte Wärmemenge compensirt wird, eine Condensation, welche ihren Ausdruck durch eine Zunahme der Cohäsion und des Widerstandes gegen Säuren findet. Unter dieser Annahme würde die Zahl 34,9 annähernd den Ueberschuss der Wärmetönung bei der Bildung des Oxydes über die bei der Bildung des Chlorides anzeigen.

Bromaluminium. Diese Verbindung bildet eine compacte geschmolzene, weit weniger poröse Masse als das Chlorid. Die Einwirkung von Wasser erfolgt mit ausserordentlicher Heftigkeit und nicht selten mit Explosion, selbst wenn man mit geringen Mengen arbeitet. In allen Fällen entwickelt sich ein dicker Rauch von Bromwasserstoff, welcher durch eine locale Zersetzung entsteht. Daher ist die thermische Untersuchung dieser Verbindung mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft u. giebt weniger befriedigende Resultate als die des Chlorides. Folgende Resultate dürften noch die verhältnissmässig genauesten sein.

1. Verfahren.

Al_2Br_3 (1 Thl. + 200 Thle. Wasser) bei 9° entw. . . . $+85{,}3$

Man setzt zu der Lösung $3\,NH_3$ (1 Aeq. = 2 l), wodurch $+9{,}0$, d. h. $+3{,}0 \times 3$ Cal. entwickelt werden; hieraus folgt, dass Al_2O_3 (Hydrat) $+ 3\,HBr$ (verdünnt) $3(12{,}48 - 3{,}0 = 9{,}45) = +28{,}35$ Cal. entwickelt. Man hat daher:

Anfangssystem $Al_2 + Br_3$ Gas $+ H_3 + O_3 +$ Wasser; Endsystem Al_2Br_3 gelöst.

$Al_2 + Br_3$ Gas $= Al_2Br_3$	x	$Al_2 + O_3 +$ Wasser $= Al_2O_3$ (Hydrat)	y
$Al_2Br_3 +$ Wasser . .	$+ 85{,}3$	$3(H+Br$ Gas$) = HBr$ (verdünnt)	$+100{,}5$
$3(H + O) = 3\,HO$	$+103{,}5$	HBr gelöst mit Al_2O_3 (Hydrat)	$+ 28{,}3$
	x $+188{,}8$		y $+128{,}8$

$$y - x = +60{,}0.$$

Die Bildungswärme des Aluminiumoxydhydrates übertrifft also die des wasserfreien Bromids um $+60{,}0$, d. h. um $+20{,}0 \times 3$.

Die Bildungswärme des Chlorids übertrifft die des Bromids um $+25{,}1$, d. h. um $+8{,}4 \times 3$.

2. Verfahren:

Al_2Br_3 (1 Thl. auf 110 Thle. Wasser) bei 9° wurde in einer Flüssigkeit, welche 3 KCl enthielt, gelöst; man erhielt . . . . . +86,9.

Al_2Cl_3 wurde ebenfalls in einer Flüssigkeit, welche 3 KBr und die gleiche Menge Wasser enthielt, gelöst; man erhielt . . . . . +76,0.

Hierdurch erhält man die Differenz der Bildungswärmen des wasserfreien Chlor- und Bromaluminiums:

Anfangssystem $Al_2 + Cl_2 + Br_3$ Gas $+ K_3 +$ Wasser; Endsystem Al_2Br_3 gelöst + 3 KCl gelöst, oder Al_2Cl_3 gelöst + 3 KBr gelöst, was auf dasselbe hinauskommt:

$Al_2 + Cl_3 = Al_2Cl_3$ wasserfrei	x	$Al_2 + Br_3$ Gas $= Al_2Br_3$ Anhydrid	y
3(K + Br Gas + Wasser) = 3KBr	+285,0	3(K + Cl + Wasser) = 3KCl gelöst	+302,4
Lösung von Al_2Cl_3 in dieser Flüssigkeit	+ 76,0	Lösung von Al_2Br in dieser Flüssigkeit	+ 86,9
	x +361,0		y +389,3

Hiernach übertrifft die Bildungswärme des Chloraluminiums die des Bromaluminiums um +28,3 oder um +9,4 × 3. Nach dem ersten Verfahren erhielt man +8,4 × 3. Obgleich beide Werthe nicht völlig übereinstimmen, so dürfen sie doch als nahezu übereinstimmend angesehen werden, in Anbetracht der Schwierigkeiten, welche diese Versuche darbieten. Vf. hält übrigens den zuletzt erhaltenen Werth für den genaueren. Man erhält ferner:

$Al_2 + Br_3$ Gas $= Al_2Br_3$ wasserfrei: +132,6; Br_3 flüssig: +120,6.

Jodaluminium: — Diese Verbindung ist poröser als die vorige und ihre Lösung in Wasser erfolgt mit grösserer Gleichmässigkeit.

Al_2J_3 (1 Thl. + 100 Thle. Wasser) bei 19° . . . . . +89,0.

Al_2J_3 (1 Thl. + 100 Thle. Wasser enth. 3KCl gel.): +89,7 u. +88,5: Mittel +89,1.

Man erhält also in beiden Fällen dieselbe Zahl.

Andererseits entwickelt Al_2Cl_3, gelöst in derselben Menge Wasser, welche 3 KJ enthält, +76,6, d. h. dieselbe Wärmemenge wie mit reinem Wasser.

Anfangssystem $Al_2 + Cl_3 + J_3$ Gas $+ K_3 +$ Wasser; Endsystem Al_2J_3 gelöst + 3 KCl gelöst oder Al_2Cl_3 gelöst + 3 KJ gelöst, was auf dasselbe hinauskommt:

$Al_2 + Cl_3 = Al_2Cl_3$ wasserfrei	x	$Al_2 + J_3$ Gas $= Al_2J_3$ wasserfrei	y
3(K + J Gas + Wasser = 3KJ gel.	+240,3	3(K + Cl + Wasser) = 3KCl gelöst	+302,4
Lösung von Al_2Cl_3 in dieser Flüssigkeit	+ 76,6	Lösung von Al_2J_3 in dieser Flüssigkeit	+ 89,1
	x +316,9		y +391,5

Die Bildungswärme des Chlorids übertrifft also die des Jodids um +74,6 oder +24,9 × 3.

Man hat

$Al_2 + J_3$ Gas $= Al_2J_3$ wasserfrei + 86,3; J_3 fest + 70,1.

Im Ganzen ergiebt sich:

$Al_2 + O_3$	$= Al_2O_3$	entwickelt nahezu . . .	+195,8
$Al_2 + Cl_3$	$= Al_2Cl_3$	wasserfrei	+160,9
$Al_2 + Br_3$ Gas	$= Al_2Br_3$	„	+132,6
$Al_2 + J_3$ Gas	$= Al_2J_3$	„	+ 86,3

Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Die Substitution von Chlor durch Sauerstoff unter Bildung von Thonerde muss ungefähr +34,9 Cal. entwickeln. In der That wird durch Einwirkung von trocknem Sauerstoffe auf zur Rothgluth erhitztes Chloraluminium Chlor frei; aber die Reaction ist sehr unvollständig, sei es in Folge ihrer ausserordentlichen Langsamkeit, sei es wegen der Bildung von etwas Oxychlorid, wodurch Gleichgewichtsphänomene auftreten. Bei höherer Temperatur ist das Resultat ein glatteres, doch konnte die Reaction nicht zu Ende geführt werden, weil die Gefässe angegriffen wurden. Vf. erinnert hier an das Eisenchlorid, welches, mit Sauerstoff auf Dunkelrothgluth erhitzt, auch Chlor und Eisenoxyd giebt; allein die Reaction ist keine glatte, denn das Chlorid erleidet durch das Erhitzen eine beginnende Dissociation, wobei Chlor abgeschieden wird. Dem entsprechend steht der Bildungswärme des Sesquioxydes die des Eisenchlorürs entgegen, welche ungefähr um die Hälfte grösser ist. Die chemischen und thermischen Erscheinungen sind also hier von derselben Ordnung wie bei der Zersetzung des Manganchlorürs durch Sauerstoff.

2. Die Substitution von gasförmigem Jod durch Sauerstoff würde +109,5 Cal. entwickeln, ein sehr hoher Werth, wodurch sich die Entzündung des Jodaluminiums erklärt. Die Ursache ist die gleiche wie für die Jodverbindungen des Phosphors, Siliciums, Arsens, Antimons und Zinns, welche ebenfalls bei der Oxydation Entzündung erleiden.

3. Die Substitution von gasförmigem Brom durch Sauerstoff würde +62,2 geben. In der That entzündet sich Bromaluminium, wenn es in trocknem Sauerstoffe zur schwachen Rothgluth erhitzt wird; es brennt unter Entwickelung von Brom und Bildung von wasserfreiem Aluminiumoxyd mit Flamme. Diese lebhafte Verbrennung eines metallischen Bromides gewährt ein hohes Interesse: sie weist eine Analogie des Bromaluminiums mit dem Phosphorbromür nach, welches dieselbe Eigenschaft hat. (C. r. 86. 787.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber einige Polyjodide, von G. S. Johnson. Vor einiger Zeit hat Vf. ein Kaliumtrijodid, KJ_3, beschrieben (1877. 35). Um zu entscheiden, ob demselben nicht vielleicht die Formel K_2J_6 zukomme, versuchte er ein K-Atom durch ein anderes Element zu ersetzen und erhielt unter Anwendung von Silber eine Verbindung $AgK_2J_{12}KJ + 5\,H_2O$. Dieselbe effloreseirt über Schwefelsäure, aber zerfliesst an der Luft. Durch Auflösen in einer kleinen Menge Wasser und Abdampfen über Schwefelsäure lässt sie sich umkrystallisiren. Durch überschüssiges Wasser wird das Salz zersetzt. — Vf. suchte hiernach eine Thalliumverbindung von der Formel $K_2Tl_2J_{12}$ darzustellen, was nicht gelang; das einzige Salz, welches erhalten werden konnte, war das von Willm beschriebene $TlJ_3.KJ + 2H_2O$. Schon vor der Entdeckung des Kaliumtrijodids nahm Biffard an, dass die wässerige Lösung von Jod in Jodkalium ein bestimmtes Perjodid enthalte, weil sie mit einer Lösung von essigsaurem Blei einen dunkel gefärbten Niederschlag giebt. Unter Anwendung einer alkoholischen Lösung erhielt Vf. einen krystallinischen, nicht zerfliesslichen Niederschlag. Durch langsames Verdunsten wurden grosse sechsseitige Prismen erhalten mit dunkel purpurrothem und grüngoldigem Reflex. Das spec. Gew. ist 3,084. Die Analyse führte zu der complicirten Formel $Pb_5O_{36}H_{51}O_{28}K_6J_{17}$. (Chem. N. **37**. 110.)

Ueber die Verfälschung des Bieres durch schweflige Säure, von J. A. Pabst. Bekanntlich pflegt man dem Biere zweifach-schwefligsaures Calcium zuzusetzen, um die Gährung aufzuhalten. Dies geschieht namentlich bei den rasch veränderlichen obergährigen Bieren, wenn man sie zum Versandt in Flaschen füllt. Die schweflige Säure lässt sich leicht nachweisen, wenn man zu 50 ccm Bier 20 ccm Wasser und 2 g Schwefelsäure setzt und das Gemisch im Wasserbade auf 50° erwärmt. Während dieser Zeit leitet man durch die Flüssigkeit einen Strom von Luft oder Kohlensäure und lässt denselben nachher durch eine Lösung von Chlorbarium gehen, welche mit Salzsäure und etwas Jodlösung versetzt ist. Enthielt das Bier schweflige Säure, so entsteht sogleich ein Niederschlag von schwefels. Baryt. (Bull. Soc. Chem. Par. [N. S.] **29**. 289)

Ueber die Darstellung der Glykolsäure, von R. T. Plimpton. Vf. versuchte Glykols. nach dem von Church (1864. 60) angegebenen Verfahren darzustellen. 2 Pfd. granulirtes Zink u. 2 Unzen Oxalsäure wurden bei jeder Operation angewendet. Man erhielt einige Krystalle., welche dem glykols. Calcium ähnelten, doch war die Menge zu gering, um analysirt werden zu können. (Chem. N. **37.** 110.)

Cyankalium und Dibrombernsteinsäure-Aether, von Ad. Claus und Fr. Calliess. Hierbei wird analog der gleichen Reaction des Chlormaleïnsäureäthers nach Verseifung der Reactionsmasse mit Kalihydrat oder Salzsäure als Endproduct Bernsteinsäure erhalten, wodurch für die in letzter Instanz reducirende Wirkung des Cyankaliums ein weiterer Beitrag geliefert ist. Es gelang aber nicht, die die ganze Umsetzung erklärenden intermediären Producte (Dicyanbernsteins. u. die von ihr derivirende vierbasische Säure) in reiner Form zu isoliren. (Ber. Chem. Ges. **11.** 495.)

Neues Verfahren, eine Beimischung von Baumwolle in leinenen Geweben zu entdecken; von R. Böttger. Dasselbe gründet sich auf die Eigenschaft der Leinenfaser, dass diese sich beim Eintauchen in eine alkoholische Lösung von Rosolsäure (im Handel unter dem Namen Aurin oder gelbes Corallin bekannt), hierauf in eine conc. wässerige Lösung von kohlensaurem Natron u. schliesslichem mehrmaligem Auswaschen damit, schön rosaroth färbt, während die Baumwollfaser ungefärbt bleibt. Es genügt hierzu ein einige Centimeter breiter, zuvor durch Waschen von seiner Appretur befreiter, hierauf wieder getrockneter und an drei Seiten bis auf einige Millimeter ausgezupfter Leinwandstreifen. (Pol. Notizbl. **33.** 31.)

Technische Notizen.

Ueber das geeignetste Lösungsmittel für Gutta-Percha. Als solches ist das Chloroform und besonders der jetzt so wohlfeile Schwefelkohlenstoff zu empfehlen. Eine Auflösung der Gutta-Percha in der letzteren Flüssigkeit erhält man schon bei mittlerer Temperatur, sobald man nur für gehörige Zerkleinerung des zähen Pflanzenstoffes zuvor gesorgt hatte. Ueberlässt man eine solche nicht allzu concentrirte Lösung längere Zeit der Ruhe, so klärt sich dieselbe in so auffallender Art, dass sie ohne Mitanwendung irgend eines Bleichmittels, auf einer Glasplatte aufgegossen, eine zusammenhängende, fast völlig ungefärbte Haut gänzlich unveränderter Gutta-Percha hinterlässt. (Pol. Notizbl. **33.** 46)

Röstofen für schwefelhaltige Erze, von R. Hasenclever. (D. Pat. Nr. 265 v. 4. Sept. 1877; Ber. Chem. Ges. **11.** 261.)

Apparat zum Pasteurisiren, von Ch. Ross. (D. Pat. Nr. 252 vom 7. Aug. 1877; Ber. Chem Ges. **11.** 262.)

Ueber die Herstellung des schwarzen Lederlackes und lackirter Ledersorten, von R. Hennig. Im Allgemeinen ist wohl bekannt, dass lackirtes Leder mit dem sogen. „Blaulack" hergestellt wird, und dass dieser Lack ein aus leicht trocknendem Oele unter Zusatz von Berlinerblau gekochter Firniss ist. Die Herstellung dieses Lackes ist nun das eigentliche Geheimniss der ganzen Fabrication, und man verlangt von demselben, dass er bei guter Qualität nach erfolgter Trocknung sehr biegsam, elastisch u. doch widerstandsfähig, nicht klebend, schön schwarz und glänzend, sowie in der Kälte und bei langem Gebrauche nicht rissig wird und abspringt. Es ist schwer, einem Lacke alle diese Eigenschaften in richtigem Maasse zu geben, aber abgesehen von der Qualität der Materialien und den Erfordernissen einer guten Trocknung liegt diese Schwierigkeit oftmals nur in der Unkenntniss der dabei eintretenden Reactionen, sowie in unserer im allgemeinen noch sehr mangelhaften Kenntniss der fetten Oele, ihrer Umwandlungen und Zersetzungsproducte. Als Grundlage für den Lederlack dient in den meisten Fällen das Leinöl. Man nimmt dazu ein recht klares, wasserfreies und altes Oel, je älter, desto besser. Das Trocknen aller Oelfirnisse ist eine Oxydation; durch Aufnahme des Sauerstoffes der Luft verwandeln sich dabei die betreffenden Oele in jene zähen, durchsichtigen und mehr oder weniger cautchoucartigen Körper, die wir als Lacküberzüge kennen. Diese Oxydation oder gemeinhin Trocknung wird aber stets um so schneller und energischer vor sich gehen, je mehr das Oel schon vorher an Sauerstoff aufgenommen hatte und also oxydirt war. Früher wurde das Oel zu diesem Zwecke nur gekocht, bis es eine dickliche Beschaffenheit angenommen hatte, jetzt aber sucht man durch allerlei Zusätze von Körpern, die leicht Sauerstoff abgeben, diesen Process zu beschleunigen und nebenher auch wohl theilweise Lösung der Zusätze unter Bildung von metallischen Oelseifen zu erzielen. Zu diesem Behufe wendet man an: Braunstein, Bleioxyd, Zinksulphat, Zinkoxyd, Bleisulphat, borsaures Mangan etc. Bei den hellen Firnissen handelt es sich nebenbei auch noch darum, das Oel zu bleichen und möglichst wenig färbende Zusätze zu verwenden.

Die Grundsubstanz des Lederlackes ist ein ähnlicher Firniss, derselbe befindet sich aber in einem Zustande sehr hoher Oxydation, natürlich ist auch seine Bereitungsweise eine der Firnissherstellung sehr ähnliche Operation. Fast alle trocknenden Oele enthalten neben den ihnen eigenthümlichen Fetten immer noch eine gewisse Quantität eines nicht trocknenden Fettes, nämlich Palmitin. Dieses verlangsamt einerseits die Trocknung, dann aber benimmt es dem Firniss besonders jenen schönen Glanz, den der Lederlack zeigen soll und der dem gewöhnlichen Oelfirnisse abgeht, welcher wegen der Gegenwart des Palmitins meist ein fettiges Aussehen hat. Es ist deshalb, wenn man einen guten Lederlack darstellen will, zunächst nöthig, das zu verwendende Leinöl von dem Palmitin zu befreien und dies, so wie der Anfang der Oxydation, geschieht durch Salpetersäure. Die Salpetersäure oder vielmehr die rauchende Salpeters. (Untersalpeters.) bildet in Berührung mit organischen Körpern verschiedener Art etwas salpetrige Säure, und diese, sowie der Rest an Salpetersäure und Untersalpeters. wirken verändernd auf das Gemenge der verschiedenen Fette in dem Leinöle. Es wird hierbei besonders leicht und zuerst das Palmitin in Palmitinsäure und Glycerin gespalten und kann deshalb nachher leicht durch Zusatz von Blei- und Manganoxyd in Verbindung mit einem Theile derselben als unlösliches palmitinsaures Bleioxyd etc. aus dem Oele abgeschieden werden. Ist das zu verwendende Leinöl nicht ganz klar oder noch frisch und deshalb durch beigemengten Pflanzenschleim und Pflanzeneiweiss verunreinigt, sowie wasserhaltig, so unterwirft man es vorher der gewöhnlichen Behandlungsweise mit conc. Schwefelsäure. Noch mehr zu empfehlen ist es jedoch, anstatt mit Schwefelsäure, das Oel mit einer conc. Auflösung von Eisenvitriol (1 Thl. gesättigte Eisenlösung und 10 Thle. Oel) in flachen Kasten unter häufigem Umrühren dem Einflusse des Lichtes während 1 bis 2 Wochen auszusetzen. Das gereinigte, ganz klare Oel wird dann mit Salpetersäure gemischt. Da aber die Säure nicht in Metallgefässen verwendet werden darf, so benutzt man hierzu entweder Glasgefässe oder am besten grosse Töpfe aus Steinzeug von je 30 l Inhalt, welche an einer Seite mit einer Reihe von übereinander stehenden Löchern versehen sind, sogen. Decantirtöpfe. Zur Ausführung der Operation erwärmt man das gesammte zu verwendende Oel in einem kupfernen Kessel auf 50 bis 60°C. und füllt es dann heraus in die Steinzeugtöpfe. Vorher aber hat man in jeden Topf auf je 30 l Oel 20 bis 25 g rauchende Salpetersäure gegeben, und während des Eingiessens des Oeles rührt man fleissig um. Während der folgenden Tage sucht man durch öfteres heftiges Durcheinandermischen die Wirkung der Säure auf das Oel zu befördern; vom 4. Tage an lässt man ruhig absetzen, bis nach Verlauf von weiteren 2 bis 3 Tagen das Oel ziemlich geklärt ist. Nun zapft man dasselbe aus den seitlichen Löchern so weit als möglich ab und vereinigt die gebliebenen Reste in einem Topfe. Was hiervon nach Verlauf einiger Tage noch trübe zurückbleibt, das filtrirt man in einem erwärmten Raume durch ein vorher mit Oel getränktes Papierfilter. Das so erhaltene, schon ziemlich schnell trocknende Oel wird nun in einem grossen kupfernen oder eisernen Kessel, welcher mit einem Helmaufsatze versehen werden kann, während etwa einer Stunde unter Zusatz von etwa 250 g Bleiglätte auf je 10 kg auf 150°C. erhitzt u. fleissig gerührt. Der Kessel muss mindestens die doppelte Quantität des in Anwendung kommenden Oeles fassen, da dieses oft schäumt und leicht übersteigen würde. Gegen Ende der Operation, wenn sich viele Dämpfe entwickeln, deckt man den Helm über und leitet die Dämpfe entweder unter die Feuerung oder in Wasser. Nach Verlauf der genannten Zeit lässt man erkalten und 2 bis 3 Tage absetzen. Handelt es sich um continuirlichen Betrieb, so wird man das Oel am besten in Fässer, die aufrecht gestellt sind und deren oberer Boden entfernt ist, füllen. Dieselben sind mit Ablasshähnen etwa 4 bis 5 cm vom Boden versehen, und aus ihnen zieht man nach einigen Tagen den geklärten Firniss ab. Möglichst niedrige Temperatur befördert dabei die Abscheidung des palmitinsauren Bleioxydes. Das abgezogene Oel kommt in den Kessel zurück und wird hier bis auf 100°C. erhitzt, worauf man zu demselben eine gesättigte Auflösung von übermangansaurem Kali in heissem Wasser setzt, welche auf je 1 kg Oel 2 g des Salzes enthält. Hiermit wird zuerst unter gelinder Erhöhung der Temperatur das Oel so lange fleissig umgerührt, bis die anfänglich rothe Farbe der Mischung braun geworden ist, dann steigert man die Hitze auf 130°C. und kocht so lange, bis alles mit dem übermangansauren Kali zugefügte Wasser verdampft ist. Sobald dieser Punkt eingetreten, muss das Berlinerblau zugesetzt werden. Damit dasselbe aber recht wirken kann, ist es unbedingt nöthig, nur das feinste Pulver anzuwenden. Man lässt dasselbe zweckmässig durch ein feines Seidensieb schlagen und setzt es dem Oele zu, indem man es durch ein Blechsieb zur Vermeidung des Zusammenballens einträgt. Auf 10 kg Oel verwendet man $^3/_4$ bis 1 kg reines Berlinerblau. Sobald dasselbe gut mit dem Firniss gemischt ist, erhitzt man unter beständigem Umrühren so weit, dass die Flüssigkeit anfängt braune Dämpfe auszustossen, und fährt damit während 2 bis 3 Stunden fort. Es entwickeln sich hierbei reichlich übelriechende und sehr brennbare Dämpfe; man deckt deshalb den Helm über das Firnissgefäss u. leitet die Dämpfe gewöhnlich in den Kamin oder die Kesselfeuerung. In dem Helme ist dann ein Rührer angebracht, den man fleissig handhaben muss. Sobald eine herausgenommene Probe des Firnisses beim Erkalten zwischen den Fingern feine Fäden ziehen lässt, und kalt auf Schreibpapier gestrichen eine tiefbraun gefärbte glänzende Schicht bildet, ohne einen Fettrand zu zeigen, ist die Firnissbereitung beinahe beendet. Es schadet übrigens nicht, wenn der Firniss etwas länger kocht. Bei ganz feinen Lacken setzt man zu Ende der Operation noch für je 10 kg 300 g fein gepulvertes Gummigutti hinzu und lässt damit unter Ermässigung der Temperatur auf 150° während etwa 2 Stndn. sieden. Dann endlich entfernt man die Feuerung bis auf einen geringen Rest und lässt zunächst einige Stunden bei schwach unterhaltener Hitze absetzen. Der von

dem Bodensatze abgezogene Firniss aber muss dann noch während längerer Zeit (8 bis 14 Tage) in erwärmten Räumlichkeiten sedimentiren. Der so erhaltene Lederlack stellt eine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur syrupartig dickflüssige Masse dar, die aber erwärmt ziemlich dünnflüssig wird u. gut aus dem Pinsel fliesst. Bei durchfallendem Lichte ist er gesättigt schwarzbraun, im auffallenden Lichte dagegen tief schwarz. Zur Bereitung des Lackleders trug man früher den Firniss in der Wärme auf die vorher glatt geschliffene, mit Kienruss und Terpentinöl geschwärzte Fleischseite des sorgfältig entfetteten Leders auf und trocknete dieses theils in erwärmten Räumen, die sorgfältig staubfrei gehalten sein müssen, theils in directem Sonnenlichte im Freien. Das mit Kienruss grundirte Leder zeigt aber stets im auffallenden Sonnenlichte einen röthlichbraunen Farbenton. Um diesen zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Leder mit einer Auflösung von spirituslöslichem Anilinblau in Alkohol zu grundiren und hierauf wie gewöhnlich den Lackanstrich zu machen. (Chemiker-Ztg. 1878. 1.)

Verbesserungen an den Oefen für die Fabrication von Natrium- oder Kaliumsulphat, von E. K. Muspratt. Dadurch soll verhütet werden, dass durch das Mauerwerk der Muffel Salzsäure in den Kamin dringt. (Engl. Pat. 1788 v. 4. Mai 1877: Ber. Chem Ges. 11. 680.)

Fabrication von Graphittiegeln in Nordamerika. Während früher die einzige Bezugsquelle für Graphittiegel in Oberzell in Bayern war, nimmt heute Amerika den ersten Rang in diesem Fabricationszweige ein und führt nach allen Welttheilen, sogar nach Oberzell selbst, Graphittiegel aus, welche, wie das Scientific American 1877. 37. 242 berichtet, von besserer Qualität sind und noch bedeutend billiger zu stehen kommen als die am Platze selbst dargestellten Die Graphitgruben liegen in der Nähe von Ticonderoga, N.-Y., die Tiegelfabrik in Jersey-City, der Joseph-Dixon-Crucible-Company gehörig. Nur der in blätterigen Massen vorkommende Graphit wird zu Tiegeln verarbeitet und zuvor in einer Kugelmühle fein gemahlen.

Abweichend von ähnlichen Mühlen gleicher Benennung besteht diese Maschine aus einem schalenförmigen, um eine verticale Achse rotirenden Behälter, innerhalb welchem eine Scheibe in entgegengesetzter Richtung sich umdreht und an der aufgebogenen Wand des Behälters vier in Ausschnitten der Scheibe eingesetzte, je etwa 15 k schwere Kugeln herumkollern. Der Einlauf des Rohmateriales erfolgt nahe der Achse oberhalb der Scheibe, die Austragöffnungen sind unterhalb ebenfalls nächst der Achse angeordnet, so dass das ganze Mahlgut zwischen dem Umfange der Scheibe und der Mahlfläche des Behälters hindurch muss, wobei die gröberen Stücke vorher durch die Kugeln zerdrückt werden. Auf diese Weise wird ein zu langes unnützes Verweilen des hinreichend feinen Graphitmehles in der Mühle vermieden. Je nach dem Zwecke, den die Tiegel erfüllen sollen, wird nun der Graphitstaub mit etwas Kaolin oder Porcellanthon in wechselnden Verhältnissen gemengt; ausserdem kommen zu je 10 Gewthln. Graphit 7 Thle. grauer Thon von Klingenberg in Bayern und etwas gepulverte Holzkohle, letztere um Porosität zu erzielen. Die zu Anfang trocken gemengten Substanzen werden darauf unter Wasserzusatz in einem verticalen Mengcylinder von 3 t Inhalt durchgeknetet. An der verticalen Achse dieses Cylinders sind radial gestellte Arme angebracht, deren jeder wieder mit 4 Messern versehen ist, so dass also eine ganz gleichförmige Mengung erfolgt.

Das Formen der Tiegel geschieht auf der Töpferscheibe entweder mit der Hand oder mit einem Formstempel; ersteres Verfahren wird nur bei Darstellung von besonderen Tiegelformen angewendet. Das Brennen der getrockneten Tiegel geschieht in Kapseln von feuerfestem Thon, die in Oefen, welche 60,000 bis 80,000 „Stück" fassen, eingesetzt werden (wobei unter „Stück" 907 g Tiegelmasse verstanden ist). Durch das Brennen werden die Tiegel hart und bekommen eine grauweisse bis bläulichgraue Farbe, die aber kein Kriterium für ihre Güte abgiebt, da die Verschiedenheit darin blos von Sprüngen oder anderen Fehlern der Thonkapseln herrührt. Man stellt Tiegel von 60 g bis zu 300 k Fassung her, welche beim Messingschmelzen z. B. 35 bis 45 Hitzen aushalten, während Thontiegel nur ein Mal benutzt werden können. Bei der Gussstahlbereitung halten sie 4 bis 6 Schmelzen aus und noch mehr, wenn sie mit einer Lutirung aus Thon, Graphit, Gaskohle und feinem Quarzsande überzogen werden. Die Schlacke muss allerdings nach jeder Operation sorgfältig abgekratzt werden.

Ueberhaupt können Graphittiegel stets dann angewendet werden, wenn kein Zusatz von Flussmitteln beim Schmelzen erfolgt, weil durch diese der Thon in der Graphitmasse aufgelöst werden würde. Sie müssen stets in trocknen Räumen aufbewahrt werden, da jede, auch die geringste Feuchtigkeit ihnen verderblich wird. Gut ist es auch, sie langsam anzufeuern und in das Brennmaterial einzusetzen, so dass sie bis zum Rande von der Glut umgeben sind (Pol. J. 227. 145.)

Ueber die Rolle der Schwefelmilch beim Färben von Eosin auf Wolle; von M. Reimann. Zur Vervollständigung seiner Untersuchung über die Wirkung der Schwefelmilch als Beize (S. 54) beschäftigte sich Vf. zunächst mit der Rolle, welche dieser Körper dem Eosin gegenüber zu spielen scheint. Bekanntlich glaubten die Wollenfärber nach Einführung des Eosins in die Färberei, diesen prächtigen Farbstoff nicht anders fixiren zu können, als unter Mitwirkung der Schwefelmilch als Beizmittel. Statt aber die Wolle wie beim Anilingrün in einem Bade aus unterschwefligsaurem Natron und Salzsäure anzusieden, brachte man gewöhnlich den Farbstoff sogleich

in das Beizbad und erzielte auf diese Art hübsche und befriedigende Färbungen. Indem sich der Vf. mit der Färbung der Wolle mit Eosin unter Anwendung von Schwefelmilch, hergestellt aus unterschwefeligsaurem Natron und Salzsäure, beschäftigte, kam er zu dem überraschenden Resultate, dass bei dieser Färbung die Schwefelmilch ohne jede Bedeutung ist, das wirksame Agens hier vielmehr der kleine Ueberschuss an Salzsäure ist, welcher aus dem Tetrabromfluoresceïnkali, dem Eosin des Handels, die Farbsäure frei und zur Aufnahme durch Wolle geeignet macht.

Um dies völlig zu entscheiden, und den directen Beweis für die obige Behauptung zu führen, stellte er folgende Versuche an.

A. 3 g Wolle wurden in einem Bade aus 1 g unterschwefligsaurem Natron und 1 g Salzsäure eine halbe Stunde lang bei etwa 80°C. angesotten, dann herausgenommen und abgedrückt. In einer Flotte aus 10 ccm einer Lösung von 4 g Eosin in 1 l Wasser ausgefärbt, nahm die Wolle eine schwach rosa Färbung mit gelblichem Stiche an.

B. In derselben Flotte, in welcher A ausgefärbt wurde, und zugleich mit A, färbte Vf. 3 g Wolle aus, welche gar nicht gesotten, sondern nur in heissem Wasser genetzt war, um eine egale Färbung zu ermöglichen. Die Wolle färbte sich genau in derselben Nüance wie die Wolle vom Versuche A; nur ist der Ton der Färbung ein wenig blauer. Bemerkenswerth ist, dass die Flotte, in welcher die Garnsträhnen A und B gefärbt wurden, sich nach der Färbung nicht ganz ausgezogen zeigte, sondern noch freien Farbstoff enthielt.

C. In die vom Versuche A herrührende Flotte, welche noch Schwefelmilch enthielt, wurden 10 ccm der Eosinlösung von 4 g per Liter Lösung gegossen und eine ungebeizte, nur in heissem Wasser genetzte Strähne von 3 g Wollengarn hineingebracht. Die Wolle färbte sich nach kurzer Zeit voller und schöner rosa als A und B; auch war das Bad fast vollständig ausgezogen. Es zeigte nur noch einen schwach röthlichen Schimmer. Diese Methode ist die von den Wollenfärbern zur Zeit fast allgemein angewendete.

D. In ein Färbebad aus 80°C. warmem Wasser wurden 10 ccm der Eosinlösung von 4 : 1000 gebracht, 3 g Wolle, vorher in heissem Wasser genetzt, eingeführt und umgezogen. Die Wolle nahm nach und nach eine schwach röthliche Färbung an. Nun wurden einige Tropfen Essigsäure hinzugesetzt, und sofort wurde die Färbung der Wolle lebhafter nnd voller. Nach Zusatz von mehr Essigsäure wurde die Färbung schöner und voller als alle vorhergegangenen Färbungen, selbst die mit C bezeichnete. Letztere zeigt allerdings einen etwas gelberen Ton, der von der Farbe des Schwefels herrühren mag. Bemerkenswerth ist, dass das Bad nach Beendigung der Färbung vollkommen ausgezogen war und wasserklar erschien. Aus obigen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass es zur Färbung der Wolle mit Eosin genügt, der Flotte eine Spur Säure hinzuzufügen, und dass die bisher übliche Methode der Färbung dieses Farbstoffes auf Wolle mit Schwefelmilch darauf basirt, dass die stärkere Salzsäure durch das unterschwefligsaure Natron nur zum Theil abgestumpft wird, so dass sie die Natur einer schwachen Säure annimmt. Die in manchen Wollenfärbereien übliche Methode der Fixirung des Eosins mit Alaun basirt auf demselben Princip, indem hier der Alaun auch nur die Rolle einer Säure spielt.

Die Färbung mit Essigsäure ist als die beste Färbungsmethode für Eosin auf Wolle zu empfehlen: erstens weil sie die schönste Nüance giebt, zweitens weil die Operation eine überaus einfache ist und drittens weil bei richtiger Ausführung aller Farbstoff fixirt wird und gar kein Pigment unbenutzt in der Flotte zurückbleibt. (Reimann's Färberz. 9. 83.)

Darstellung von violettem Ultramarin; nach Zeltner. Die verschiedenen hierfür angegebenen Methoden beruhen alle auf der Einführung von Hydroxyl in gewöhnliches Ultramarinblau oder -grün. 1. Es wird bei 300° Chlor über Ultramarin geleitet, oder es wird Ultramarin mit Schwefelsäureanhydrid behandelt und die Masse alsdann mit Wasser, mit kohlensauren oder Aetzalkalien erwärmt. 2. Das Hydroxylderivat entsteht direct, wenn blaues oder grünes Ultramarin bei 160—180° mit Chlor und Wasserdampf behandelt wird. 3. Es werden Salzmischungen angewendet, die beim Erhitzen mit Wasser in Halogene, Stickstoff etc. sich zersetzen. Wird Ultramarinblau mit solchen Mischungen, z. B. Natronsalpeter und Salmiak im Tiegel erhitzt, so entsteht direct violettes Ultramarinhydroxyd, bez. violettes Ultramarinamid bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. 4. Ultramarinblau wird bei 160—180° der Einwirkung einer Säure, eines Oxydationsmittels und Wassers ausgesetzt. Der Erfinder bringt zu dem Ende eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu Ultramarin und erhitzt in Tiegeln. Ebenso entsteht Ultramarinviolet durch Einwirkung von Wasserdämpfen und Salpetersäure- oder Salzsäuredämpfen auf Ultramarinblau. (D. P. No. 228 vom 2. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 353.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 21. **Chemisches** 22. Mai 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 17 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Einwirkung von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Phosphors und Arsens, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Lees, Ueber die *Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender Körper, insbesondere der Gesteine und Hölser.* (Poggend. Ann. Erg.-Bd. **8.** 517.)

O. Frölich, Ueber *Himmelswärme, Temperatur des Weltraumes und mittlere Temperatur der Atmosphäre.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 664.)

H. Lorberg, Ueber das *Grundgesetz der Elektrodynamik.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 599.)

A. Christiani, Ueber *absolute Graduirung elektrischer Inductionsapparate und über elektrische Zeitmessung mit Hülfe des eben aperiodisch sich bewegenden Magnetes.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 556.)

H. Lorberg, Ueber *Magnetinduction* und über einige *Folgerungen aus dem Clausius'schen Grundgesetze der Elektrodynamik.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 581.)

E. Rennard, Das *Rückschlagen der Bunsen'schen Brenner zu verhüten.* Man rollt einen etwa fingerbreiten, 2 bis 3 Zoll langen Streifen dünnen Kupferbleches in doppelten oder dreifachen Windungen zusammen und steckt diesen Blechcylinder bis zur Hälfte in die obere Oeffnung des Brennrohres, in welchem derselbe, in Folge der Elasticität des Kupferbleches, ohne Löthung oder dergl. fest sitzt. Die Wirkung dieser einfachen Vorrichtung ist eine überraschende; die Flamme ist allerdings etwas kleiner als vorher, aber man kann sie bis zum Verlöschen verkleinern oder den Brenner noch so heftig bewegen, ohne dass ein Rückschlag derselben eintritt. Eine Erklärung für das Rückschlagen der Flamme könnte wohl folgendermaassen gegeben werden. Das im cylindrischen Brennrohre aufsteigende Gemisch von Gas und Luft entweicht aus der Oeffnung nicht mit gleicher Geschwindigkeit in allen Theilen; die äussere Fläche der Gassäule wird durch die Reibung an der Wand des Rohres in ihrer Bewegung aufgehalten, besitzt also eine geringere Geschwindigkeit als der mittlere Theil, wodurch Gegenströmungen entstehen müssen, welche bei schwachem Gasdrucke die Veranlassung sind, dass die Verbrennung der äusseren Theilchen des Gasgemisches abwärts vor sich geht — ein Rückschlag der Flamme erfolgt. Kommt nun noch hinzu, dass an einem Brenner das Rohr in seinem unteren Theile etwas enger ist als im oberen, so wird sich um so leichter eine Gegenströmung einstellen und um so leichter ein Rückschlag erfolgen; hiervon kann man sich sogleich überzeugen, wenn man die Oeffnung des Brennrohres mit einer Feile nach abwärts etwas erweitert, die Flamme schlägt dann bereits bei einem ziemlich starken Gasdrucke zurück. In dem Vorhergehenden liegt auch die Erklärung für die Wirkung des Blechcylinders; derselbe verengert die Oeffnung des Brennrohres, in Folge dessen ein in allen Theilen mit gleicher Geschwindigkeit sich bewegender Gasstrom entweicht und die Gegenströmung compensirt wird. Um eine Flamme zu haben, welche frei von flüchtigen Kupferverbindungen ist, wendet Vf. statt des Kupferbleches ein Platinblech an. (Pharm. Z. für Russl. **17.** 161.)

Beins' *Mineralwasserapparat.* Das Beins'sche System der Kohlensäurecompression weicht wesentlich von dem Struve'schen ab. Der Beins'sche Apparat entwickelt die Kohlensäure durch Erhitzen aus Natriumdicarbonat, comprimirt dieselbe in einem besonderen Metallgefässe u. reinigt sie durch Hindurchleiten durch Holzkohle. (Pharm. Centralh. **19.** 113.)

2. Allgemeine Chemie.

Schützenberger, Ueber die *Verbrennung der Gase*. Forts. von S. 145. Für ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff (900—950 Thle. Sauerstoff auf 100 Thle. Wasserstoff) führen die Beobachtungen zu folgendem Gesetze. Bei jedem Drucke unterhalb einer Atmosphäre giebt es für die Gassäule eine bestimmte Länge, unterhalb deren die Verbrennung sich vollständig fortpflanzen kann, während bei einer grösseren Länge die durch den elektrischen Funken veranlasste Verbrennung sich nur auf eine kurze Entfernung hin erstreckt. Nimmt man die Drucke zu Abscissen und jene bestimmten Längen als Ordinaten, so steigt die dadurch bestimmte Curve anfänglich von der x-Achse auf, erreicht ein Maximum und nähert sich hierauf jener Achse wieder. — Bei Sumpfgas, Aethylen, Aethan und Acetylen wurde beobachtet, dass die durch den elektrischen Funken verursachte Verbrennung sich gar nicht fortpflanzt, bevor das Gemenge nicht beinahe so viel Sauerstoff enthält, als zur Verbrennung des ganzen Wasserstoffes nöthig ist. (Bull. Soc. Chem. Par. [N. S.] **29**. 289.)

Al. Naumann, Zur *molecularen Constitution der Dämpfe* als Antwort auf Horstmann's Bemerkungen, S. 227. (Ber. Chem. Ges. **11**. 429.)

3. Anorganische Chemie.

R. Pictet, Ueber die *Condensation des Wasserstoffes und Sauerstoffes*. Ausführliche Abhandlung. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 145.)

J. Ogier, *Einwirkung von Ozon auf Jod*. Vf. hat vor Kurzem (S. 13) gezeigt, dass durch Einwirkung von Ozon auf Jod jodige Säure entsteht. Unter Abänderung der Versuchsbedingungen ist es leicht auch die übrigen Glieder der Oxydationsreihe des Jods bis zur Ueberjodsäure zu erhalten. Lässt man das elektrische Effluvium auf ein Gemenge von Sauerstoff und Jod wirken und erwärmt dabei die Flüssigkeit, welche als Elektrode dient, hinreichend stark, um das Jod in dampfförmigem Zustande zu erhalten, so setzen sich an verschiedenen Stellen der Röhre die verschiedenen Oxydationsproducte des Jods ab. Im untersten Theile beobachtet man jodige Säure, darüber eine citronengelbe Schicht von Unterjodsäure und ganz oben Jodsäure. Der ringförmige Raum, innerhalb dessen die dunkle Entladung stattfindet, bleibt mit einer dünnen weissen Schicht überzogen, welche aus Ueberjodsäure besteht. (C. r. **86**. 722.)

A. Dupré, Untersuchungen über das *Gallium*. Beim Erhitzen des Metalles in reinem Sauerstoffe auf 260° tritt nur eine unbedeutende Oxydation ein; bei dunkler Rothgluth verliert es seinen Glanz und bedeckt sich mit einer sehr dünnen, bläulich grauen Haut; bei heller Rothgluth wird die Oxydschicht stärker, schützt aber das Metall vor weiterem Angriffe des Sauerstoffes. In Anbetracht dieses beträchtlichen Widerstandes gegen directe Oxydation bietet sich in der Zersetzung des Galliumnitrates das einfachste Mittel zur Darstellung von Galliumoxyd dar. Behandelt man das Gallium mit reinem Salpetersäurehydrate, so erfolgt in der Kälte fast keine Einwirkung, bei 40—50° aber beginnt der Angriff und vollendet sich unter Bildung eines grauen Absatzes. Die salpeters. Lösung wird dann zuerst über freiem Feuer und zuletzt bei 110° zur Trockne gedampft, wobei allerdings eine schwache Zersetzung eintritt. Das Salz wird mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft und in den Exsiccator gebracht. Das so erhaltene Nitrat bildet eine weisse compacte Masse, ist sehr zerfliesslich und riecht nach Salpetersäure. Wird das völlig trockne Nitrat in einem Strome trockner Luft auf 200° erhitzt, so erleidet es einen Gewichtsverlust von 63,8 p. c. Das zurückbleibende Oxyd ist demnach das Sesquioxyd. Beim Erhitzen des letzteren in trocknem Wasserstoffe sublimirt es bei Rothgluth theilweise und erleidet partielle Reduction. Bei Kirsch-Rothgluth wird es durch Wasserstoff in eine bläulichgraue Masse verwandelt, welche ein ganz ähnliches Aussehen besitzt wie die Haut, mit welcher sich das Metall bei der Oxydation bedeckt. Trotz dieser Blaufärbung enthält es doch nur kaum wahrnehmbare Spuren von Metall, denn mit Salpetersäure behandelt giebt es keine rothen Dämpfe und auch in verdünnter Schwefels. löst es sich ohne Gasentwickelung; indess reducirt diese schwefels. Lösung das Kaliumpermanganat. Hiernach scheint die blaugraue Masse ein niedrigeres Oxyd des Galliums (Galliumoxydul) zu sein. Bei heller Rothglühhitze wirkt der Wasserstoff energischer auf das Sesquioxyd ein, welches dadurch einen deutlichen Metallreflex annimmt, während das in der Röhre sublimirte Oxyd ebenfalls Metallglanz annimmt. (C. r. **86**. 720.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber das *Atomgewicht des Galliums*. Vf. fand dasselbe im Mittel von zwei Versuchen gleich 69,9. (C. r. **86**. 756.)

4. Organische Chemie.

H. B. Hill, Ueber das *Pyroxanthin*. Vf. hat den früher (1877. 452) erwähnten purpurrothen Körper näher untersucht und die Identität mit dem Pyroxanthin nachgewiesen. Die Formel ist $C_{16}H_{12}O_2$. Apjohn und Gregory gaben eine Analyse, deren Resultat wenig von dem des Vf's. abweicht, leiteten aber nach dem alten Atomgewichte die Formel $C_{21}H_{18}O_4$ ab, welche Gmelin in $C_{14}H_8O_2$ umänderte. Es wurden dargestellt das Dibrompyroxanthintetrabromid, $C_{15}H_{10}Br_2O_2.Br_4$, das Dibrompyroxanthin, $C_{15}H_{10}Br_2O_2$, und durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wurde ein weisser Körper erhalten, dessen Zusammensetzung gut mit einem Hydropyroxanthin übereinstimmt. (Ber. Chem. Ges. **11.** 456.)

L. Barth und **G. Goldschmiedt,** Ueber die *Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub*. Mittels der Zinkstaubreaction wurde von Remsold aus Ellagsäure ein Kohlenwasserstoff, Ellagen genannt, erhalten. Die Vff. haben nun in Folge einer verbesserten Methode der Ellagsäuregewinnung auch grössere Mengen dieses Kohlenwasserstoffes erhalten können und durch sorgfältige vergleichende Versuche dessen Identität mit Fluoren festgestellt. Sie beschreiben einige Verbindungen desselben u. bemerken, dass die Bildung von Diphenylenmethan (Fluoren) ein bedeutsamer Fingerzeig für die Ermittelung der Constitution der Ellagsäure sei, deren nähere Untersuchung sie sich vorbehalten. (Wien. Anz. 1878. 45.)

F. Urech, Ueber eine *durch Aufeinanderwirkung von Aceton, Cyankalium, Schwefelcyankalium, Wasser und Salzsäure entstehende Verbindung*. Die Bildung derselben wurde bereits (in der 1873. 674 besprochenen Arbeit) erwähnt. Vf. giebt jetzt genaue Angaben über dieselbe. Ihre Formel ist $C_5H_7NO_2S$. Sie krystallisirt aus Aether, alkoholischer und wässeriger Lösung stabförmig und ist schneeweiss, von ähnlichem Aussehen wird sie durch Sublimation erhalten. Schmelzp. 152°. Sie wurde mit conc. Salzsäure in zugeschmolzenem Glasrohre unter erhöhtem Drucke einige Stunden auf eine Temperatur von 120° erhitzt und gab Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Acetonsäure und Salmiak:

$$C_5H_7NO_2S + 3H_2O + HCl = (CH_3)_2CO.COOH + NH_4Cl + SH_2 + CO_2.$$

Durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Bleiacetat wurde unter Abscheidung von Schwefelblei eine Verbindung $C_5H_7NO_3$ erhalten, in welcher demnach das Schwefelatom durch ein Sauerstoffatom ausgetauscht ist. Dasselbe Resultat wurde mit Silbernitrat, Silberhydrat und Bleihydrat erhalten. Bringt man aber eine verdünnte Silbernitratlösung mit einer verdünnten Lösung des schwefelhaltigen Körpers zusammen, so scheidet sich kein Schwefelblei ab, sondern es bildet eine krystallinische Verbindung von der Formel $C_5H_6Ag NO_2S$. Für die Entstehung der schwefelhaltigen Verbindung giebt Vf. folgende Reactionsgleichung:

$$(CH_3)_2CO + KCy + CySK + H_2O + 3HCl = C_5H_7NO_2S + 2KCl + NH_4Cl.$$

(Ber. Chem. Ges. **11.** 467.)

A. Bernthsen und **H. Klinger,** Ueber *Sulphinverbindungen des Thioharnstoffes*. Jodmethyl und Thioharnstoff vereinigen sich direct miteinander zu *Jodmethylthioharnstoff*, $CSN_2H_4CH_3J$, worin sich das Jod durch Schütteln der Lösung mit Chlorsilber durch Chlor vertreten lässt. Das Filtrat giebt mit Platinchlorid eine schöne Krystallisation von

$$[CSN_2H_4CH_3Cl]_2PtCl_4 + H_2O.$$

Das erwähnte Jodid ist von dem jodwasserstoffs. Methylthioharnstoffe, $CS.NH_2.NHCH_3.HJ$, verschieden, was Vf. durch eine eingehende Vergleichung beider zeigt. Es giebt mit feuchtem Silberoxyde unter Abscheidung von Jodsilber eine starke Base, wahrscheinlich $CSN_2H_4CH_3OH$, aus welcher sich mit Salzsäure und Platinchlorid wieder das obige Platinsalz darstellen lässt. Die Base giebt beim Verdunsten ihrer Lösung unter dem Exsiccator schöne Krystalle. Beim Schütteln mit Quecksilberoxyd wird der Jodmethylthioharnstoff angegriffen: Es bildet sich eine gelblichweisse, flockige, in Alkohol und Salzsäure fast unlösliche Substanz, welche beim Erhitzen für sich ausser HgJ_2 Schwefelmethyl liefert, und aus der Flüssigkeit erhält man beim Eindampfen reichliche Mengen von Cyanamid, resp. Dicyandiamid; Jod und Schwefel sind also (letztere an Methyl gebunden) durch das Quecksilberoxyd dem Jodmethylthioharnstoffe völlig entzogen worden. Entsprechend wurden Jodäthyl und Thioharnstoff durch Erhitzen des Gemenges auf 100° direct miteinander zu *Jodäthylthioharnstoff* (Claus) verbunden. Auch hier konnte das Jod durch Chlor ersetzt u. dann eine Platindoppelverbindung, $(CSN_2H_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, erhalten werden. Feuchtes Silberoxyd giebt auch in diesem Falle wieder eine stark alkalisch reagirende Base, und endlich erhält man mit Quecksilberoxyd eine Jodquecksilber-Schwefeläthyl-Verbindung und Cyanamid. Durch das Verhalten dieser Verbindungen zu Quecksilberoxyd, vorzüglich durch deren Abweichung von den Resultaten, welche Hofmann bei der Entschwefelung der entsprechenden Carbothiamide (1869. 999) erhielt, wird es wahrscheinlich, dass diesen Additionsproducten eine den Sulphinbasen analoge Constitution zukommt. Von den beiden hauptsächlich in Betracht zu ziehenden Formeln, die bereits Claus (in der 1875. 152 cit. Abh.) aufgestellt hat:

$$\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!S\!<\!\!{}^{C_6H_5}_{J} \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!{}^{S\,-\,C_6H_5}_{J}$$

wird man vielleicht die erstere wegen der Analogie mit den bekannten Sulphinbasen bevorzugen, darf jedoch nicht ausser Acht lassen, dass die sämmtlichen bekannten Reactionen dieser Körper ebenso gut durch die zweite Formel wie durch die erste erklärt werden können. (Ber. Chem. Ges. 11. 492.)

H. Beckurts u. **R. Otto**, *Synthese der aromatischen Sulphone aus den Chloranhydriden von Sulphonsäuren und Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid.* Die Verff. haben unter Anwendung der Methode von Friedel und Crafts aus Benzolsulphonchlorid und Benzol *Sulphobenzid*, und aus Paratoluolsulphonchlorid und Toluol *Sulphotoluid* erhalten. Ersteres ist identisch mit dem aus Benzol und SO_2 erhaltenen, letzteres entspricht dem von Otto und Gruber (1870. 601), sowie neuerdings dem aus Paratoluolsulphonsäure u. Toluol durch Einwirkung von P_2O_5 (Michael und Adair 1877. 356; 1878. 196) erhaltenen. (Ber. Chem. Ges. 11. 472.)

R. Nietzki, Ueber *Nitroderivate der Hydrochinone.* Vf. hat zur Beschaffung grösserer Mengen von Nitranilsäure (S. 132) andere Methoden als die dort beschriebenen versucht, ohne indess befriedigende Resultate zu erhalten. Dagegen erhielt er, als er Diacetylhydrochinon (durch Erwärmen von Hydrochinon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid dargestellt) durch Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure nitrirte und das dadurch erhaltene Nitroderivat in kalter verdünnter Kalilauge auflöste, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4(NO_2)_2O_2$, welche sich als identisch mit dem *Dinitrohydrochinon*, welches Strecker durch Spaltung des Dinitrobutins mit verdünnten Säuren erhielt (1861. 768) erwies. Dasselbe hat einen ausgeprägten Säurecharakter und seine Salze sind mit Ausnahme des Bariumsalzes leicht löslich. (Ber. Chem. Ges. 11. 469.)

R. Benedikt, Ueber *Trinitrosophloroglucin.* Dasselbe wird nach der etwas abgeänderten Bayer'schen Methode gewonnen. Sein Kalisalz bildet explosive grüne Nadeln, die sich mit Salpeterschwefelsäure in Trinitrophloroglucin überführen lassen. Dieses krystallisirt in hexagonalen Formen und bildet drei Reihen von Salzen. (Wien. Anz. 1878. 46.)

M. Kretschy, Ueber *Trisulphooxybenzoësäure.* Nach der schon öfter mit Erfolg angewendeten Methode von Barth und Senhofer: Einwirkung von Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure unter erhöhtem Drucke wurde in das Molekül der Oxybenzoësäure drei Mal die SHO_3-Gruppe eingeführt. Der Körper ist interessant, weil er das höchste bisher bekannte Sulphoderivat einer aromatischen Säure darstellt. Zahlreiche Salze bestätigen seine Formel. Er ist für sich ziemlich beständig, nur das Barytsalz giebt beim Eindampfen leicht $SBaO_4$ und Disulphooxybenzoësäure. In der Kalischmelze wird er fast vollständig verbrannt. Bei Versuchen, das letzte vertretbare Wasserstoffatom des Benzolkernes zu substituiren, tritt Abspaltung von Schwefelsäure ein. (Wien. Anz. 1878. 44.)

E. Fischer und **O. Fischer**, Ueber das *Aurin.* Die von den Vff. vor Kurzem (S. 214) ausgesprochene Ansicht, dass das Aurin ein Abkömmling des Triphenylmethans von der Formel $C_{19}H_{14}O_3$ sei, ist seitdem durch Ueberführung des Aurin-Rosanilins in den correspondirenden Kohlenwasserstoff experimentell bestätigt worden. Reines 'Aurin wurde nach der Angabe von Dale und Schorlemmer in Leukanilin umgewandelt und dieses lieferte bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol einen rohen Kohlenwasserstoff, aus welchem reines Triphenylmethan dargestellt werden konnte. (Ber. Chem. Ges. 11. 473.)

M. W. Iles und **Ira Remsen**, Ueber die *Oxydation der Xylolsulphamide.* 3. Mittheil. Die Parasulphamintoluylsäure (1877. 482) wurde nach der gewöhnlichen Methode in die entsprechende Oxytoluylsäure, $C_6H_3.OH.CH_3COO$, umgewandelt. Diese krystallisirt in langen feinen Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violet gefärbt; sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, lässt sich sublimiren und schmilzt bei 169—170°. Das Calciumsalz und Bariumsalz krystallisiren beide mit $3H_2O$. Die Vff. setzen die Versuche fort, um die Constitution der Säure festzustellen. Wie früher erwähnt, ist die Parasulphamintoluylsäure das einzige Product, welches aus dem bei 96° schmelzenden Xylolsulphamide mittels Chromsäure erhalten wird. Durch übermangansaures Kali aber wird dieses Amid sowie auch die Parasulphamintoluylsäure in eine zweibasische Säure, eine Sulphaminisophtalsäure übergeführt, deren Kaliumsalz die Formel $C_6H_3.SO_2NH_2.COOH.COOK + 2H_2O$ hat. Es wurden ferner das Bariumsalz mit $1^1/_2 H_2O$, das Calciumsalz mit $4^1/_2 H_2O$ und das Silbersalz dargestellt. (Ber. Chem. Ges. 11. 462.)

Ira Remsen, Ueber die *Formeln der Xylolsulphamide.* (Ber. Chem. Ges. 11. 465.)

G. Bruylants, Ueber den *Zusammenhang der chemischen Verbindungen in den flüchtigen Oelen.* Man kann im Allgemeinen annehmen, dass in den flüchtigen Oelen der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ das ursprüngliche chemische Individuum ist, welches sich durch Hydratation, Oxydation und Reduction in verschiedene andere Verbindungen, Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. umwandelt, die in verschiedenen Mengen mit jenem in den verschiedenen Oelen

gemischt erhalten sind. In den meisten bis jetzt untersuchten Oelen findet man eine derartige Verwandtschaft:

Dryobalanops-Campher-Oel	$C_{10}H_{16}.C_{10}H_{18}O$
Kümmel-Oel	$C_{10}H_{16}.C_{10}H_{14}.C_{10}H_{12}O$
Thymian-Oel	$C_{10}H_{16}.C_{10}H_{14}O$
Dill-Oel	$C_{10}H_{16}.C_{10}H_{14}O$
Carvi-Oel	$C_{10}H_{16}.C_{10}H_{14}O$
Eucalyptus-Oel	$C_{10}H_{16}.C_{10}H_{14}.C_{10}H_{16}O.C_{10}H_{14}O.$
Sassafras-Oel	$C_{10}H_{16}.C_{10}H_{10}O_2.$

Vf. hat nach dieser Richtung hin das *Rainfarn-* und das *Baldrian-Oel* untersucht. Jenes enthält ungefähr 1 p. c. $C_{10}H_{16}$, 70 p. c. des Aldehyds $C_{10}H_{16}H$ uud 26 p. c. des Alkohols $C_{10}H_{18}O$. Letzteres ist ein Gemisch von Terpen, $C_{10}H_{16}$, Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, Ameisen-, Essig- und Baldrianöl: $C_{10}H_{17}.CHO_2$, $C_{10}H_{17}.C_2H_3O_2$, $C_{10}H_{17}.C_5H_9O_2$, Borneol und Aether und endlich einem einfachen Aether-Borneoloxyd, $C_{10}H_{17}.O.C_{10}H_{17}$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 449.)

J. Kachler, Zur Kenntniss des *Borneocamphers*. Vf. hat den natürlichen Bornecampher mit dem aus den Laurineencampher dargestellten Borneol verglichen und theilt darüber vorläufig Folgendes mit. Beide Borneole geben mit Phosphorpentachlorid oder starker Salzsäure identische Chloride $C_{10}H_{17}Cl$, welche bei 147—148° C. (uncorr.) schmelzen. Das Borneochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ spaltet sich mit Wasser in Röhren auf 100° erwärmt sehr leicht und vollständig in Salzsäure und ein festes Camphen $C_{10}H_{16}$, welches bei 51—52° schmilzt und gegen 160° C. siedet. Dieses Camphen scheint mit dem von Spitzer aus Campherchlorid und Natrium erhaltenen Camphen identisch zu sein. (Ber. Chem. Ges. **11**. 460.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Farbstoffe des Krapps*. 3. Abth.: *Pseudopurpurin*. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 248; C.-Bl. 1877. 326. 439.)

D. Lindo, Ueber eine *krystallinische Verbindung des Brucins*. Setzt man zu einer Lösung von Brucin in Salpetersäure eine gesättigte wässerige Lösung von schwefeliger Säure, so erhält man ein in violetten Nadeln krystallisirendes Salz. Die wässerige Lösung desselben absorbirt Sauerstoff aus der Luft und geht dadurch in Strecker's *Kakothelin* über. (Chem. N. **37**. 98.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Dragendorff, Ueber einige *abyssinische Heilmittel*. Forts. von S. 232. 3. *Kossala* (Tigré-Sangala). Kleine braune Samen, als Bandwurmmittel empfohlen, über deren Abstammung nichts Genaueres zu erfahren war. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	6,37 Thle.	Saccharose	2,80 Thle.
Asche	5,96 „	Fett	13,96 „
Albumin	1,35 „	Harz (in Aether löslich) . .	0,25 „
Legumin	2,85 „	Harz (in Alkohol löslich) .	2,55 „
Unlösliche Eiweiskörper .	6,74 „	Bitterstoff (in maximo) . .	1,38 „
Zellstoff	31,54 „	Gerbsäure	1,83 „
Cuticularsubstanzen etc. .	10,89 „	Pflanzensäuren	0,24 „
Pectin	5,18 „	Oxals. (an Calcium gebunden)	0,11 „
Schleim (im Wasser löslich)	6,00 „		100,00 Thle.

In Bezug auf die medicinische Wirksamkeit der Kossala constatirt Vf., dass nach Gaben von 5 g der gepulverten Substanz bei einem ca. 25 kg schweren Viehhunde Abgang eines $1\frac{1}{2}$—2 Ellen langen Bandwurms erfolgte, und dass am folgenden Tage gereichte 6 g nochmals Abscheidung eines Bandwurmstückes bewirkten. Doch bemerkt er, dass Dosen von 1—2 g bei kleinen Hunden starkes Erbrechen und bei Katzen jedenfalls bedeutende Verdauungsstörungen, Appetitlosigkeit etc. bewirkten. (Arch. Pharm. [3] **12**. 193.)

M. Barth, Zur Kenntniss des *Invertins*. Mit diesem Namen bezeichnete Donath (1875. 518) den invertirenden Bestandtheil der Hefe. Die ersten Angaben über die dem wässerigen Hefeauszuge zukommende Eigenschaft, Rohrzucker in einen alkalische Kupferlösung reducirenden Zucker umzuwandeln, rühren von Baudrimont und Dubrunfaut (J. pr. Chem. **14**. 314) und ferner von Liebig (Die Gährung und die Quelle der Muskelkraft Ann. Chem. Pharm. **153**) her. Den ersten Versuch aber, dieses invertirende Ferment aus der Hefe abzuscheiden, hat Hoppe-Seyler (1871. 726) gemacht. Vf. hat unter Berücksichtigung einer Bemerkung von Hüfner das Pankreasferment betreffend einen zweckmässigen Weg zur Reindarstellung des Invertins gefunden. Hüfner sagt nämlich, dass das Pankreasferment in Lösungen auf 70° erhitzt unwirksam werde, dass es aber als trockenes Pulver eine Erhitzung auf 100° ohne Nachtheil vertrage. Erhitzt man Hefe als trocknes Pulver

auf 100°, so wird auch das Invertin dadurch, wie Vf. fand, nicht zerstört, während das Hefeneiweiss dabei zum grössten Theile in den unlöslichen Zustand übergeht. Ausserdem werden die Hefezellen zerrissen und das Ferment der lösenden Kraft des Wassers zugänglich gemacht. Hierauf gründet Vf. seine Methode zur Darstellung des Invertins. Dasselbe wurde als weisses, beim Schütteln mit Wasser eine schwachbraune schäumende Lösung gebendes Pulver erhalten. Die Lösung reagirt neutral und zeigt mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht keine Spur von Trübung. Es färbt stark verdünnte Kupferlösung beim Kochen nicht violet (Abwesenheit von Pepton). Seine Lösung erzeugt mit Bleiessig und Quecksilberoxydulsalzlösung einen weissen Niederschlag, mit Ferrocyankalium und Eisenchlorid keine Reaction. Es giebt beim Kochen mit Schwefelsäure kein Leucin, ist also den Eiweisskörpern nicht ähnlich. Es hat einen ziemlich bedeutenden Aschengehalt, von dem es sich nicht befreien lässt. Die Asche besteht nur aus den Phosphaten des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Seine Zusammensetzung ist im Mittel 43,9 C, 8,4 H, 6 N, 0,63 S, 41,17 O. Hiernach würde sich wegen des sehr geringen Schwefelgehaltes das Atomgewicht enorm hoch stellen. Vf. stellt zur Vergleichung die Analysen einiger Fermente und typischer Albuminate zusammen:

	C	H	N	S	O
Pankreasferment nach Hüfner mit 7 p. c. Asche	43,5	6,73	14,0	0,88	—
Emulsin (nach Schmidt)	48,76	7,13	14,16	1,25	28,70
Invertin (nach Barth)	43,9	8,4	6	0,63	41,17
Fibrin (nach Maly)	52,51	6,98	17,34	—	—
Legumin (nach Schmidt aus Erbsenmehl) . .	55,02	7,14	16,39	0,50	20,95

Schliesslich giebt Vf. noch Mittheilungen über die Wirksamkeit des Invertins. (Ber. Chem. Ges. 11. 474.)

7. Analytische Chemie.

A. Carnot, *Auffindung von Bleioxyd im basisch salpeters. Wismuth.* Bei seinen Untersuchungen über die Bestimmung des Kalis mittels Wismuthchlorid und Natriumhyposulphit hatte Vf. wiederholt Gelegenheit einen Bleigehalt in dem käuflichen basisch salpeters. Wismuth zu beobachten. Weitere Versuche ergaben, dass diese Verunreinigung, welche wegen der medicinischen Anwendung des genannten Salzes von Interesse ist, keineswegs vereinzelt vorkam. Allerdings betrug der Bleigehalt in den meisten Fällen nicht über 0,3 p. c., doch fanden sich auch Präparate, wo er bis 0,6, ja sogar bis 0,98 p. c. stieg. Erwägt man nun, dass das Salz in Dosen von 10—20 g pro Tag gegeben wird, so dürfte die Frage entstehen, ob eine fortgesetzte tägliche Gabe von 1—2 dg Bleioxyd nicht doch mehr oder weniger erhebliche Störungen im Organismus hervorbringen könne. Deshalb erscheint eine Prüfung des genannten Präparates nöthig. Um diese auszuführen, schlägt Vf. folgenden Weg vor. 10 oder 20 g des Salzes werden in einer Porcellanschale mit conc. Salzsäure übergossen, wobei unter Entwickelung rother Dämpfe und starker Erwärmung Lösung eintritt. Man concentrirt bis zur Syrupsconsistenz, macht schwach sauer, damit das Ganze wieder vollkommen flüssig wird, fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, rührt tüchtig um und versetzt mit 30—40 ccm starkem Alkohol. Falls letzterer zu schwach ist, tritt eine partielle Zersetzung des Wismuthchlorides ein, welche sich durch eine weisse Trübung der Flüssigkeit bemerklich macht; diese beseitigt man durch Zusatz von etwas Salzsäure. Hierauf überlässt man das Ganze einen Tag lang der Ruhe, decantirt durch ein kleines Filter, wäscht mit starkem Alkohol, säuert mit 2 oder 3 Tropfen Salzsäure an, sammelt den Niederschlag auf dem Filter und vollendet das Auswaschen mit reinem Alkohol. Nach dem Trocknen trennt man den Niederschlag vom Filter, verbrennt letzteres für sich, vereinigt die Filterasche mit dem Niederschlage in einer kleinen tarirten Porcellanschale, befeuchtet mit etwas Schwefelsäure, dampft ein, erhitzt zur Rothgluth und bestimmt das Blei schliesslich als Sulphat. Um sich zu überzeugen, dass dieses Bleisulphat kein Wismuth enthält, erhitzt man es mit einigen Tropfen Salzsäure, fügt Alkohol hinzu und decantirt die klare Flüssigkeit in reines Wasser, wobei sich die geringsten Spuren von Wismuth durch eine Opalescenz bemerkbar machen. Statt dessen kann man auch das Sulphat mittels eines Glasstäbchens mit einer Lösung von Jodkalium befeuchten, wodurch es nur schwach gelblich oder höchstens bräunlich werden darf, während es sich bei Anwesenheit von Wismuth schwarz färbt. — Mitunter kommt es vor, dass das basisch salpetersaure Wismuth etwas Kalk enthält und in diesem Falle ist die Methode in der angegebenen Form unbrauchbar, da der schwefelsaure Kalk in Alkohol ebenfalls unlöslich ist. Man muss dann die Anwendung der Schwefelsäure vermeiden und das Blei als Chlorid abscheiden, welches man auf einem gewogenen Filter trocknet und wägt. Allerdings ist die Bestimmungsweise weniger scharf, da man in der filtrirten alkoholischen Lösung durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure noch einen geringen Niederschlag erhält; aber bei Abwesenheit von Kalk beträgt derselbe unter den angegebenen Bedingungen kaum 1—2 mg, wonach eine annähernde Bestimmung des Bleigehaltes immer noch möglich ist. (C. r. 86. 718.)

8. Technische Chemie.

Neubauer, Die *Verfälschung des Weines und ihre Erkennung*. Vortrag, gehalten in der Rheinisch. Naturforschenden Gesellschaft. (Ind.-Bl. 15. 111.)

E. Sell, Ueber *Bier und seine Verfälschungen*. Vortrag, gehalten auf der 5. Vers. des Vereins f. öff. Gesundheitspflege. (Ind.-Bl. 15. 109.)

C. Lintner, Ueber *Bier und dessen Verfälschungen*. Vortrag, gehalten auf der 5. Vers. des Vereins f. öff. Gesundheitspflege. (Ind.-Bl. 15. 109.)

J. Schnauss, Ueber *polychromen Lichtdruck*. Deutschland ist bekanntlich das eigentliche Heimathland des Lichtdruckes. Die Hauptförderer dieser Kunst, J. Albert und Obernetter, sind auch jetzt wieder die Ersten, welche gelungene polychrome Lichtdrucke in natürlichen Farben hergestellt haben. Ersterer befolgt mehr den photochemischen, Letzterer dagegen den mechanischen Weg und scheint sich hierbei wesentlich an das Verfahren der Lithochromie und der Vidal'schen Photochemie anzulehnen, bestehend in einer sehr künstlerischen Behandlungsweise der verschiedenen Negative des Originals, resp. in der nöthigen Deckung gewisser Partien, vielleicht auch noch der Lichtdruckplatten selbst. Letztere lassen sich bekanntlich durch chemische Mittel, z. B. einerseits Tanninlösung, andererseits Ammoniak- oder Chlorkalklösung derartig behandeln, dass sie an beliebigen Stellen theils die fette Farbe annehmen, theils abstossen, gerade wie in Folge der Belichtung unter einem Negative. — Das Albert'sche Verfahren besteht bekanntlich in dem Uebereinanderdrucken von blos drei Grundfarben zur Erzielung aller möglichen Farbentöne. Vf. erinnert bei dieser Gelegenheit an ein älteres Verfahren von **Edwards** zur Herstellung von Abzügen in Buntdruck (1872. 77). Die Vorschrift hierzu ist folgende: Es werden so viele ganz gleiche Negative hergestellt, als man Farben zum Druck braucht. Alles was nicht die Farbe erhalten soll, für die das betreffende Negativ bestimmt ist, wird mit undurchsichtiger Farbe in jedem Negativ gedeckt. Von jedem in solcher Weise gedeckten Negativ wird eine Gelatineplatte erzeugt und jede solche Platte wird mit der gehörigen Farbe eingewalzt. Zu jedem Abzuge werden nach einander die verschiedenen „Formen" (Gelatineplatten) angewendet. Die Uebereinstimmung der verschiedenen Drucke wird durch Marken bewirkt, die sich schon in den Negativen befinden können. Durch Einwalzen der Halbtöne mit dünner Farbe, von anderem Tone als dem der dicken Farbe, womit die tiefsten Partien eingewalzt werden, und durch Verwendung von gefärbtem Wasser beim Benetzen der Gelatineplatten, kann man mit jeder einzelnen Druckplatte schon drei verschiedene Töne erzielen. Zuweilen ist die Farbenwirkung im photographischen Negativ das Umgekehrte von dem, was man braucht, z. B. bei rothen Wangen in einem Portrait, die das Negativ durch hohe Lichter auszeichnet. Um dies zu vermeiden, stellt man nach dem Negativ ein Diapositiv in genau derselben Grösse her, deckt die nicht erforderlichen Partien ab und erzeugt hiernach ein Gelatinechliché. (Phot. Arch. 19. 61.)

J. Biel, Vergleichende Untersuchungen von *russischem und amerikanischem Kerosin*. Pharm. Z. f. Russl. 17. 129.)

Einwirkung von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Phosphors und Arsens,

von

Berthelot.

Die Bildungswärme der eigentlichen Metallchloride im wasserfreien Zustande überschreitet im Allgemeinen die der entsprechenden Oxyde; dem entsprechend verdrängt auch das Chlor im Allgemeinen den Sauerstoff aus den Metalloxyden, dagegen übertrifft die Bildungswärme der Säuren, welche durch Verbindung von Sauerstoff mit Metalloiden oder auch mit Metallen entstehen, sehr oft die der entsprechenden Chloride: Der Theorie nach muss demnach der Sauerstoff das Chlor aus den sauren Chloriden, welche jener Bedingung entsprechen, verdrängen.

Diese Substitutionen gehen einfach und glatt von Statten, sobald die Differenz zwischen den Bildungswärmen des Oxydes und Chlorides beträchtlich genug ist und der ursprüngliche Körper, sowie das Product hinreichend beständig sind. Damit die Reaction eintritt, ist eine entsprechende Temperaturerhöhung nöthig, welche meist dunkle Rothgluth ist.

Die Bildungswärme der sauren Bromide und besonders die der sauren Jodide ist immer geringer als die der entsprechenden Säuren; demgemäss zersetzt auch der Sauerstoff bei genügender Rothglühhitze die sauren Bromide und Jodide des Phosphors, Arsens, Antimons, Zinns, Bors und Siliciums.

Es ist hier der Ort diejenigen Erscheinungen genauer festzustellen, welche die neue Theorie vorauszusehen gestattet, im Vergleich zu denen, welche sie unbestimmt lässt, letzteres nicht, weil sie sich den Principien nicht unterordnen, sondern nur wegen der Unvollkommenheit in Bezug auf die Daten, die zur Feststellung der Erscheinung nöthig sind. Im Allgemeinen liegt das, was bei Weissglühhitze geschieht, ausserhalb des Bereiches unserer Voraussicht, weil wir für diese hohe Temperatur weder den Dissociationszustand der Verbindungen noch ihre Bildungswärme kennen.

Fassen wir diese beiden Punkte genauer in's Auge. Ein dissociirtes System enthält eine gewisse Menge des freien Radicals, welches sich mit einem anderen gleichzeitig vorhandenen Elemente verbinden kann. Diejenige der beiden Verbindungen, welche die meiste Wärme entwickelt, strebt darnach, sich in der verhältnissmässigen Menge zu bilden, in welcher sie für sich bei der betreffenden Temperatur bestehen würde, und das andere Element nimmt für seinen Theil den frei gebliebenen Antheil des Radicals, dessen Grösse durch den Dissociationscoëfficienten der zweiten Verbindung bestimmt wird; hierdurch werden die Gleichgewichtsbedingungen für die erste Verbindung einigermaassen modificirt. Die resultirenden Verbindungen können durch rasche Abkühlung oder durch schnelle Fortführung mittels eines Gasstromes isolirt werden, wie dies vor längerer Zeit DEVILLE gezeigt hat.

Man sieht also, dass die Reactionen und die Gleichgewichtszustände derselben von den Dissociationscoëfficienten und der Bildungswärme der Composanten abhängt; beide aber sind uns bei Rothglühhitze so gut wie unbekannt, da sich die Messungen meist nur auf die gewöhnliche Temperatur beziehen. Da die spec. Wärmen bis gegen 300 und 400° hin bestimmt sind, so kann man daraus dieselben noch bis zur Rothglühhitze berechnen; darüber hinaus aber ist uns das Gesetz über die Aenderung der spec. Wärmen unbekannt. Da diese für die zusammengesetzten Gase zufolge den Beobachtungen von REGNAULT und E. WIEDEMANN sehr rasch wachsen, so nehmen die Verbindungswärmen rasch ab, ja vielleicht werden diese bei hinreichend hoher Temperatur gleich Null; in allen Fällen aber erleidet ihr absoluter Werth Aenderungen, über die wir etwas Sicheres nicht wissen. Vf. schliesst daher alle die Reactionen, welche nur bei sehr hoher Temperatur verlaufen, aus.

I. *Phosphor.* Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf eine Temperatur von 15°, während die citirten Reactionen bei 500—600° stattfinden. Allein der Unterschied der Zahlenresultate ist zu gross, um durch die Differenzen in der Schmelzungs-, Verdampfungs- und spec. Wärme compensirt werden zu können, da diese Differenzen zusammen nur etwa 6—8 Cal. betragen.

$P + O_5 = PO_5$ (Phosphorsäureanhydrid) entw. . . .	+181,9 (THOMSEN)
$P + O_3 = PO_3$ (wasserfr.), Wärme unbek., aber kleiner als	+ 37,4 (Säurehydrat, THOMSEN)
$P + Cl_5 = PCl_5$ entwickelt	+107,8 (BERTHELOT u. LOUGUININE)
$P + Cl_3 + O_2 = PCl_3O_2$	+142,6 (B. und L.)
$P + Cl_3 = PCl_3$ flüssig	+ 75,8 (B. und L.)
$P + Br_3$ Gas $= PBr_3$ flüssig	+ 54,6 (B. und L.); Br_3 flüssig +42,6
$P + J_3$ Gas $= PJ_3$ krystallisirt	+ 26,7 (B. und L.); J_3 fest + 10,5*

*Die Genannten fanden PJ_3 + Wasser entw. +49,6; mit Kali variirt die Wärmeentwickelung sowie die Natur der Reaction mit der Concentration.

Chemische Schlussfolgerungen. 1. Der Sauerstoff muss das Chlor aus dem Phosphorsuperchlorid verdrängen und damit zuerst Oxychlorid geben, welches (in der Kälte) +39,7 Cal. entwickeln würde; zuletzt muss Phosphorsäureanhydrid entstehen, welches +74,1 Cal. entwickelt. Dies wird durch den Versuch bestätigt. Wird das Phosphorsuperchlorid mit Sauerstoff in einer zugeschlossenen Röhre auf 500° erhitzt, so verwandelt es sich in Oxychlorid unter Entwickelung von Chlor, eine Beobachtung, welche einen früheren Versuch von BAUDRIMONT bestätigt. Bei Rothglühhitze erhielt DAVY Phosphorsäure. Die Umwandlung des Superchlorides in Oxychlorid kann auch anders erklärt werden. Man kann annehmen, dass das Superchlorid sich in der Wärme in Phosphorchlortür und freies Chlor zersetzt. Ersteres würde sich dann beim Abkühlen vorzugsweise mit dem Sauerstoffe verbinden. Aber diese Bevorzugung des Sauerstoffes ist eine Consequenz derselben Theorie. Denn die Verbindung von phosphoriger Säure entwickelt +66,6 und mit Chlor +32,0. Beide Reactionen treten übrigens auch bei gewöhnlicher Temperatur ein, wie für das Chlor seit längerer Zeit und für den Sauerstoff durch BRODIE bekannt ist.

2. Der Sauerstoff muss aus der phosphorigen Säure bei Rothglühhitze das Chlor deplaciren unter Bildung eines intermediären Oxychlorürs und mit schliesslicher Entstehung von phosphoriger Säure, welche letztere Reaction im Ganzen +106,1 entwickelt (berechnet für gewöhnliche Temperatur). Dies wird durch den Versuch bestätigt.

3. Sauerstoff muss aus dem Phosphorbromür das Brom leicht verdrängen:

$$PBr_3 + O_5 = PO_5 + Br_3 \text{ Gas, entw. in der Kälte } +127{,}3.$$

In der That entzündet sich Phosphorbromür, wenn es mit trocknem Sauerstoffe erhitzt wird, unter Abscheidung von freiem Brom bei einer Temperatur, welche nicht weit über 200° zu liegen scheint. Das Phosphorbromid, welches sich so leicht in freies Brom und Phosphorbromür zersetzt, wird ebenfalls durch Sauerstoff in Phosphorsäure umgewandelt.

4. Noch leichter müssen die Jodüre des Phosphors ihr Jod gegen Sauerstoff austauschen:

$$PJ_3 + O_5 = PO_5 + J_3 \text{ (gasförmig) entw. . . } +155{,}9.$$

Mit PJ_2 ist die Wärmeentwickelung noch grösser.

Durch diese Zahlen erklärt sich leicht die Entzündung, welche die Jodüre des Phosphors in Sauerstoff erleiden.

II. *Arsen.*

$As + O_5 = AsO_5$	wasserfrei	+109,7 (THOMSEN)
$As + O_3 = AsO_3$	„	+ 77,3 (THOMSEN); gelöst +73,5
$As + Cl_3 = AsCl_3$	flüssig	+ 69,4 (BERTHELOT*)
$As + Br_3$ Gas $= AsBr_3$	krystall.	+ 59,1 (BERTHELOT**); Br_3 flüssig +47,1
$As + J_3$ Gas $= AsJ_3$	krystall.	+ 28,8 (BERTHELOT***); J_3 fest +12,6.

*Vf. fand bei 9°: $AsCl_3$ flüssig (1 Thl. + 180 Thle. Wasser enthalt. 5 KO) entwickelt +66,8, woraus folgt, dass nach der Theorie die Umwandlung $AsCl_3$ + 3 HO + Wasser = AsO_3 verdünnt + 3 HCl verdünnt entwickeln müsste +18,5. Die wirkliche Reaction giebt nahezu die gleiche Zahl.

**Vf. fand bei 9° $AsBr_3$ kryst. (1 Thl. + 90 Thle. Wasser enthalt. 5 KO) entw. + 59,8, woraus folgt, dass nach der Theorie die Umwandlung $AsBr_3$ + Wasser = AsO_3 gelöst + 3 HBr gelöst, entwickeln würde + 11,5. Man weiss, dass bei der wirklichen Reaction zuerst ein Niederschlag von Oxybromid entsteht.

***Vf. fand bei 9° AsJ_3 krystallisirt (1 Thl. + 90 Thle. Wasser enth. 8 KO) entw. +46,2, woraus folgt, dass nach der Theorie die Umwandlung AsJ_3 + Wasser = AsO_3 gelöst + 3 HJ gelöst, absorbiren würde —3,0. Bei der wirklichen Reaction entsteht ein Oxyjodür. Das Arsenjodür, obwohl es gut krystallisirt war, hinterliess einen unlöslichen Rückstand, welcher 8 p. c. betrug u. aus metallischem Arsen bestand. Dieser Rückstand wurde abgezogen, indem man ihn als eine einfache Beimengung betrachtete. Bei der Sublimation des Jodürs blieb das Arsen ebenfalls zurück, weil es weit weniger flüchtig ist als jenes.

Chemische Schlussfolgerungen. 1. Nach den Zahlen der Tabelle muss der Sauerstoff das Arsentrijodid zersetzen, denn

$AsJ_3 + O_3 = AsO_3 + J_3$ Gas würde in der Kälte entw. $+48{,}5$.

Arsenjodür entzündet sich in Sauerstoff unter Entstehung von Jod und arseniger Säure.

2. Ebenso muss Arsenbromür durch Sauerstoff zersetzt werden:

$AsBr_3 + O_3 = AsO_3 + Br_3$ (Gas) würde entwickeln $+ 18{,}2$.

Es genügt einige Tropfen dieser Verbindung in einen mit trocknem Sauerstoffe gefüllten Ballon, dessen Boden auf schwache Rothgluth erhitzt ist, fallen zu lassen, um sofort unter Entstehung von Oxybromür freies Brom auftreten zu sehen. Wird derselbe Versuch in einem langhalsigen, mit trockner Kohlensäure gefüllten Ballon wiederholt, so findet keine Zersetzung des Bromürs statt.

3. Der Sauerstoff muss aus dem Arsenchlorür das Chlor verdrängen und dasselbe in arsenige Säure verwandeln, wobei Wärmeentwickelung auftritt, nämlich $+7{,}9$ Cal. bei gewöhnlicher Temperatur und eine noch grössere Menge bei 500° (nach einer Rechnung, die sich auf die bekannten spec. Wärmen und die wahrscheinlichen Verdampfungswärmen gründet). Die Bildung von Arsensäure, wenn diese bei Rothglühhitze ohne Dissociation bestehen kann, müsste die entwickelte Wärme nur vermehren.

In der That zersetzt sich Arsenchlorür, wenn es in Dampfform mit trocknem Sauerstoffe gemischt durch eine rothglühende Porcellanröhre geleitet wird, unter Abscheidung von freiem Chlor und Bildung eines gummiartigen weissen amorphen Oxychlorids, welches ein Derivat der arsenigen und der Arsensäure ist. Aber die Reaction ist unvollständig, indem ein Theil des Arsenchlorürs die Röhre unzersetzt passirt. Indess ist auch die umgekehrte Reaction möglich, wie R. Weber gezeigt hat. Es bildet sich nämlich durch Einwirkung von Chlor auf arsenige Säure eine intermediäre und dissociirbare Verbindung, welche einem thermischen Maximum entspricht. Dieselbe zersetzt sich leicht bei der Destillation unter Entwickelung von Arsenchlorür und Hinterlassung von arseniger Säure. Die Gesammtreaction wird durch die Gleichung

$$5\,AsO_3 + 3\,Cl_2 = 3\,AsO_5 + 2\,AsCl_3$$

ausgedrückt, welche (in der Kälte) $+ 81{,}4$ entwickeln würde. Das Oxychlorür wird gleichfalls unter Entwickelung von Wärme gebildet. Diese dissociirbare Verbindung dient als Stützpunkt für die complexen Gleichgewichte, welche bald das Chlor durch Sauerstoff, bald den Sauerstoff durch Chlor zu deplaciren gestatten.

Verbindungen ähnlicher Art spielen auch eine Rolle bei den ganz analogen reciproken Substitutionen zwischen den beiden Elementen in ihrer Verbindung mit Eisen, Mangan und Kupfer, welche Metalle mit Sauerstoff und Chlor mehrere Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung bilden. Das Versuchsergebniss ist dann das Resultat der Concurrenz zweier Energien: der chemischen Energie, welche die eigentliche Reaction bestimmt, und der calorischen oder Desaggregationsenergie, welche ihren Einfluss auf einzelne der Producte und besonders auf diejenige Verbindung ausübt, die sich unter der grössten Wärmeentwickelung bildet. Hieraus resultiren gewisse Gleichgewichtszustände, welche durch die Bildung verschiedener intermediärer Verbindungen bedingt sind. Ausserdem üben die relativen Mengen, sowie die Flüchtigkeits- und Unlöslichkeitszustände der Körper einen Einfluss, alles in Uebereinstimmung mit den Berthollet'schen Gesetzen, welche in diesem Falle ihre volle Anwendung finden.

Hierher gehören auch die reciproken Verdrängungen zwischen der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in ihrer Verbindung mit den Alkalien, welche Reactionen durch die Bildung eines Disulphates, d. h. einer Verbindung, welche unter der grössten Wärmeentwickelung entsteht, aber durch Wasser theilweise zersetzbar

ist, geregelt werden. Vf. hat schon früher seine theoretischen Ansichten über diese Vorgänge entwickelt, Ansichten, welche sich auf sehr zahlreiche Reactionen anwenden lassen, bei denen das thermische Maximum einer Verbindung entspricht, welche durch Erwärmung oder durch Lösung dissociirbar ist. (C. r. 86. 859.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die quantitative Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase, von Poleck und Biefel. Das durch einen Experimentir-Gasmesser gemessene Gas wurde in einem Luftstrome verbrannt, die Verbrennungsproducte durch eine Wasserstrahl-Luftpumpe in bromirte Natronlauge aspirirt und der Schwefel als Bariumsulphat bestimmt. So nahm der Schwefelgehalt in den verschiedenen Stadien der Darstellung des Leuchtgases in Breslau an demselben Tage in nachstehender Progression ab, und zwar wurden die Versuche unmittelbar hintereinander angestellt. Im Retortenhause waren in 1000 l Gas enthalten 0,600 g Schwefel, vor den Scrubbern 0,540 g Schwefel, hinter denselben 0,464 g Schwefel, hinter den Condensatoren 0,440 g Schwefel und im reinen Gase 0,276 g Schwefel. In den ersten vier Schwefelmengen ist der Schwefel des H_2S mit inbegriffen. Wird in dem reinen Gase der CS_2 für sich bestimmt, so ergiebt sich als Rest der S, welcher dem sog. geschwefelten Kohlenwasserstoffe angehört. Der Geruch desselben erinnert an den Geruch des Phenylsenföles und sollen weitere Versuche über seine Identität entscheiden. So wurden in einem Versuche in 1000 l Leuchtgas 0,295 g Schwefel im Ganzen und 0,317 g CS_2, darin 0,235 g Schwefel, gefunden, so dass 0,061 g für die supponirte Phenylschwefelverbindung übrig bleiben. (Naturf.-Vers. zu München 1877. 135.)

Ueber das Monorubidiumdioxalat und seine Darstellung aus dem Rubidiumalaun, von Fr. Stolba. Eine Untersuchung, die in der Absicht angestellt wurde, das Verhalten des Rubidiumalauns zur Oxalsäure bei Gegenwart von Wasser kennen zu lernen, führte zu einer ebenso bequemen als vortheilhaften Methode der Darstellung der obigen Verbindung, welche bei dieser Gelegenheit näher studirt werden konnte. Die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit legt Vf. in Folgendem vor.

1. *Ueber die Darstellung des Monorubidiumdioxalates aus dem Rubidiumalaun.* — Lässt man bestimmte Quantitäten von Rubidiumalaun, Oxalsäure u Wasser bei Siedehitze aufeinander einwirken, so bemerkt man, dass bei Anwendung von 1 Aeq. Rubidiumalaun auf 6 Aeq. krystallisirte Oxalsäure und dem genügenden Quantum Wasser beim Erkalten die obige Verbindung so vollständig ausgeschieden wird, als es eben der Löslichkeit derselben in der verbleibenden Mutterlauge entspricht. Hat man weniger Oxalsäure genommen, so setzt die erkaltete Flüssigkeit selbst nach einigem Stehen kein oder nur wenig Oxalat ab. Bei Anwendung von mehr Oxalsäure hingegen würde man nur die Menge der freien Oxalsäure in der Mutterlauge und im Krystallanschusse zweckwidrig vermehren. Es ist nothwendig einen Rubidiumalaun anzuwenden, der kein Kalium enthält, was eventuell durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben leicht erreicht werden kann. Ein geringer Gehalt an Cäsium, der den Rubidiumalaun so häufig begleitet, schadet weniger, da man ein Cäsium haltendes Rubidiumoxalat durch wiederholte Krystallisation reinigen kann. Auch die verwendete Oxalsäure soll rein, insbesondere frei von Kalium sein, was nach den bekannten Methoden durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure oder aus Alkohol leicht zu erreichen ist. Vf. verfährt in dieser Art. Auf je 100 g des zerriebenen Rubidiumalauns werden 72,6 g krystallisirte Oxalsäure genommen u. alles zu 170 ccm. Wasser gebracht, welches am besten in einer Platinschale zum Kochen erhitzt wurde. Sobald die rasch stattfindende Lösung eine vollständige geworden, kühlt man die Schale durch Einstellen an einen kalten Ort oder in kaltes Wasser ab, wobei man, um eine möglichst vollständige Ausscheidung zu bewirken, zeitweilig umrührt. Findet man, dass die erkaltete Flüssigkeit hierbei auch während einiger Zeit nichts weiter ausscheidet, so bringt man zunächst die Flüssigkeit, später den Krystallanschuss auf einen Trichter, in dem ein lockerer Pfropfen von reiner extrahirter Baumwolle sitzt, saugt unter Anwendung von Luftdruck möglichst vollständig ab u. wäscht das Präparat mit Wasser, von dem man die eben genügende Menge anwendet. Nach wiederholtem Absaugen wird dieser erste Krystallanschuss in dem vierfachen Volumen siedenden Wassers aufgelöst und die erkaltende Flüssigkeit fleissig gerührt, um die Abscheidung des Gelösten binnen kurzer Zeit so vollständig als möglich zu erzielen und zwar in Form kleiner Krystalle, die nun aber durch Absaugen und Waschen gereinigt werden. Dieser zweite Anschuss muss auf einen Gehalt an Schwefelsäure untersucht werden, und es ist räthlich, selbst wenn er von derselben gänzlich frei befunden wurde, ihn nochmals umzukrystallisiren, wodurch in der Regel ein reines Product erhalten wird. Nur wenn der verwendete Rubidiumalaun Cäsium enthielt, dürften noch einige Krystallisationen nothwendig werden, bis die erhaltenen Krystalle von dem Spectralapparate frei von Cäsium gefunden werden. Die erste Mutterlauge liefert beim vorsichtigen Eindampfen noch ein wenig des mit Oxalsäure ver-

mengten Salzes, dem sich beim stärkeren Verdampfen Aluminiumsulphat beimengen würde. Man trennt auch hier von der Mutterlauge und krystallisirt das unreine Salz zweckmässig unter Zusatz jener Flüssigkeiten um, die beim Umkrystallisiren des Hauptproductes erhalten und durch Verdampfen entsprechend concentrirt wurden. Die neuerdings erhaltenen Krystalle müssen, weil weniger rein, wiederholt umkrystallisirt werden. Um den geringen Rubidiumgehalt der Mutterlaugen in Form von Rubidiumalaun zu gewinnen, dampft man vorsichtig zur Trockne ein und erhitzt so lange, bis die meiste freie Schwefelsäure in Dämpfen entwichen ist u. die Masse krümelig zu werden beginnt. Hierbei wird auch sämmtliche Oxalsäure zersetzt. Löst man diesen Rückstand in der genügenden Menge heissen Wassers, so scheidet sich beim Stehen in der Kälte etwas Rubidiumalaun aus, da derselbe in einer Auflösung des Aluminiumsulphates fast unlöslich ist. Die Menge dieses Rubidiumalauns beträgt bei guter Arbeit gegen 5 p. c. des ursprünglichen Quantums u. kann derselbe bei der nächsten Operation wiederum durch Oxalsäure zersetzt werden. Wie sich aus dem Angeführten ergiebt, erhält man bei dieser Methode fast alles Rubidium, welches nicht als Oxalat erhalten wird, wiederum in Form des Alauns und ist die beschriebene Darstellungsweise auch bezüglich der etwaigen Verluste an dem immerhin noch ziemlich werthvollen Präparate vortheilhaft.

2. *Die Analyse des Monorubidiumdioxalates.* — Das gewonnene reine und trockne Oxalat wurde in folgender Weise untersucht. Die Menge des Rubidiumoxydes wurde durch Glühen gewogener Quantitäten und durch Titriren des erhaltenen Carbonates mit genau gestellter Säure ermittelt. Die Menge der gesammten Oxalsäure wurde in bekannter Art durch titrirte Chamäleonlösung bestimmt. Ebenso wurde die Menge der durch titrirte Lauge beim Neutralisiren bestimmbaren Oxalsäure ermittelt und hierbei Phenolphtalein als Indicatur verwendet, bezüglich welcher Substanz Vf. bemerkt, dass sie in einigen Fällen recht brauchbar ist. Der Trockenverlust bei 100° C. wurde durch Trocknen im Luftbade bis zum constanten Gewichte bestimmt. Alle erhaltenen Zahlen führen auf die Formel

$$RbHC_2O_4 + H_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Aehnliche mit der Berechnung stimmende Zahlen lieferten die Analysen anderer Producte, die zu verschiedenen Zeiten dargestellt worden waren. Auch die aus der zur Neutralisirung verbrauchten Menge der titrirten Lauge ermittelte Menge der C_2O_3 stimmt sehr gut mit der Rechnung, welche 35,916 p. c. verlangt, während 35,82 p. c. gefunden wurden.

3. *Die Eigenschaften des Monorubidiumdioxalates.* — Will man einzelne isolirte Krystalle dieser Verbindung erhalten, so muss man entweder eine kalt gesättigte Auflösung freiwillig verdunsten lassen, oder eine der Art heiss gesättigte Auflösung langsam erkalten lassen, dass hierbei nur wenig Salz ausgeschieden wird. So erhält man durchsichtige, flächenreiche, schöne prismatische Krystalle, welche ähnlich den der entsprechenden Kaliumverbindung triklinisch zu sein scheinen. Lässt man hingegen eine concentrirtere heisse Lösung erkalten, so erhält man durchscheinende, blätterige Krystallaggregate, welche vielfach verwachsen erscheinen.

Die durchsichtigen und durchscheinenden Krystalle werden bei 100° C. getrocknet milchweiss und verwittern an trockner Luft nicht merklich. Die Dichte des zerriebenen Salzes wurde theils mit Hülfe der gesättigten wässerigen Auflösung, theils mittels Petroleum bestimmt und zu 2,1246 bei 18° C. gefunden. Die Löslichkeit des Salzes im Wasser steigt mit der Temperatur. Während es bei Siedehitze nur sehr wenig Wasser zur Auflösung erfordert, braucht es bei 21° C. 47 Theile Wasser. Es muss jedoch bemerkt werden, dass dieses Oxalat sehr viel Neigung hat übersättigte Lösungen zu bilden, welches bei der analogen Cäsiumverbindung in noch höherem Grade stattfindet. Bei längerem Stehen aber, namentlich beim Schütteln mit etwas Salzpulver, scheidet sich der Ueberschuss des gelösten Salzes allmälig aus. Hiernach wurden die betreffenden gesättigten Auflösungen so bereitet, dass das überschüssige zerriebene Salz mit der entsprechenden Wassermenge an einen temperirten Ort gebracht wurde und man während zeitweiligen Schüttelns mehrere Tage das Wasser einwirken liess.

Die filtrirte Auflösung wurde zunächst untersucht, wobei sich ergab, dass keine Zersetzung des Oxalates durch Wasser stattgefunden hatte, da das Verhältniss der gesammten Oxalsäure zu jener der durch titrirte Lauge bestimmbaren der Theorie vollkommen entsprach. Zur Bestimmung des gelösten Rubidiumoxalates diente eine auf das trockne reine Salz gestellte Chamäleonlösung, nachdem vergleichende Versuche die Schärfe dieser Bestimmung nachgewiesen hatten.

So enthielten z. B. 39,492 g der Lösung 0,8216 g Monorubidiumdioxalat, woraus sich die oben angeführte Zahl berechnet und was mit drei anderen Versuchen sehr gut übereinstimmt. Die Dichte der bei 21° C. gesättigten Auflösung wurde zu 1,0111 ermittelt. Die Löslichkeit in Weingeist steigt mit dem Wassergehalte desselben, ist aber gering. Beim Glühen wird die Verbindung zu kohlens. Rubidium, welches, wenn aus reinem Salze erhalten, Platin nicht angreift. Geschah die Zersetzung bei Anwendung des gewöhnlichen schwefelhaltigen Leuchtgases, so kann das Product, namentlich bei längerer Einwirkung der Flamme, Sulphat enthalten. Man kann dieses, wo nothwendig, durch Anwendung der Berzelius'schen Weingeistlampe oder eines Holzkohlenfeuers oder gereinigten Leuchtgases vermeiden.

4. *Die Anwendung des Monorubidiumdioxalates zur Darstellung anderer Rubidiumverbindungen.* — Schon der Umstand, dass diese Verbindung bei vorsichtigem Glühen reines Carbonat liefert, aus welchem sehr viele andere Rubidiumverbindungen vortheilhaft dargestellt werden können, lässt sie zur Darstellung sehr vieler Rubidiumpräparate geeignet erscheinen. Allein auch durch Zersetzung mit gewissen Blei- und Silbersalzen, wozu sich in einigen Fällen das Dirubidiumoxalat besser eignet,

können manche Rubidiumverbindungen bequem dargestellt werden. Das Dirubidiumoxalat selbst bereitet man durch Neutralisiren der besprochenen Verbindung mit kohlens. Rubidium, welches aus einer entsprechenden Quantität derselben durch Glühen bereitet worden war. Uebrigens kann man auch aus einem Cäsium haltenden Monorubidiumdioxalate reine Verbindungen des Rubidiums erhalten, wenn dasselbe zunächst in Carbonat, dann in Chlorid verwandelt wird, und man dann die vorzügliche Methode von GODDEFROY anwendet, welche bekanntlich auf der Anwendung des Chorantimons bei Gegenwart von Salzsäure beruht (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W. 1877; vom Vf. mitgetheilt.)

Untersuchung der Butter, von H. HAGER. Die Bestimmung und Erkennung des Butterfettes auf die Wägung der in dem Fette enthaltenen nichtflüchtigen und in Wasser unlöslichen Fettsäuren zu basiren, verdanken wir DUPRÉ, der diese Methode bereits vor 2 Jahren empfahl u. welche später von HEHNER praktisch ausgeführt wurde. Die Ausführung des Hehner'schen Verfahrens ist wegen der nothwendigen Filtrationen u. der Verwendung ungeeigneter Gefässe eine recht beschwerliche und zeitraubende. Das Verlangen nach einer bequemen und kürzeren Ausführung ist also wohl gerechtfertigt. Vf. hat die im Folgenden mitgetheilte Methode in vier Fällen mit dem Hehner'schen Verfahren verglichen und fast gleiche Resultate gewonnen. Diese vier Fälle betreffen zwei Untersuchungen reiner Butter, einer Kunstbutter und einer aus gleichen Theilen Kuhbutter u. Kunstbutter bestehenden Mischung.

Die Untersuchung einer Butter würde in folgenden Experimenten u. Manipulationen bestehen.

I. In ein tarirtes Glasgefäss mit weiter Oeffnung (ein Opodeldokglas) giebt man 20,0 der Butter, (bei Stückenbutter aus der Mitte eine Querschnitte), dazu 3,0—4,0 reines, vorher getrocknetes Natriumchlorid, und stellt nach Erforschung des Bruttogewichtes das locker verkorkte Gefäss in eine Ofenröhre oder in einen eisernen mit Deckel geschlossenen Topf und erhitzt im Wasserbade, um die Scheidung der wässerigen und fettigen Theile zu ermöglichen. In der Ruhe und einer Wärme von 50 bis 80° C. erfolgt diese Scheidung meist so, dass sich eine klare gelbliche Fettschicht über dem aus Caseïn, Salz und Wasser bestehenden Bodensatze sammelt und dieses Fett für die weitere Arbeit einer Filtration nicht bedarf. Man wägt von dem klaren Fette unter Decantation in zwei Glaskolben von ca. 120 ccm Rauminhalt je 5,0 ab, um die Untersuchung sub III. vorzunehmen.

II. Bestimmung des Gehaltes der Butter an Feuchtigkeit, Käsestoff, Salz. Man decantirt das Butterfett so weit als möglich ist und giebt auf den Bodensatz ca. 10 ccm erwärmtes Benzin ohne umzurühren, aber unter sanftem Hin- und Herbewegen, um eine Mischung des Benzins mit dem Fettreste zu bewerkstelligen, und lässt an einem lauwarmen Orte eine halbe Stunde absetzen, um dann die Benzinschicht zu decantiren u. durch Nachgiessen von nochmals 10 ccm Benzin den letzten Fettrest aufzunehmen u. zu beseitigen. Nachdem man an einem lauwarmen Orte die etwa noch adhärirende Spur Benzin hat abdunsten lassen, wägt man das Gefäss mit Inhalt, von welchem die zugesetzten 3,0—4,0 Natriumchlorid in Abrechnung zu bringen sind und erfährt auf diese Weise das Summagewicht von Feuchtigkeit, Salz und Käsestoff. Man extrahirt diesen Bodensatz mit heissem Wasser und filtrirt. Das Filtrat ergiebt eingetrocknet die Kochsalzmenge, von welcher natürlich die zugesetzte Natriumchloridmenge in Abzug zu bringen ist. Im Filter befindet sich der Käsestoff. Ist das Filter tarirt, so wird es mit Inhalt getrocknet etc.

III. Verseifung des Butterfettes. Es sind 2 Mal 5,0 Butterfett abgewogen für den Fall, dass irgend ein Unfall bei den Manipulationen vorkommt. In den Glaskolben mit 5,0 Butterfett giebt man 20 ccm Weingeist und 10 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 2,0 reinem trocknen Aetznatron (Natrum causticum fusum) in 10,0 destillirtem Wasser, erwärmt unter Bewegung des Kolbens über einer Flamme oder im Wasserbade bis auf 50 bis 60° C., setzt einen Kork auf den Kolben und schüttelt kräftig um. Der Weingeistgehalt verhindert ein Schäumen der Flüssigkeit und befördert die Verseifung. Nach einigen Augenblicken der Ruhe beobachtet man gesonderte Fetttheile, wenn die Verseifung noch nicht vollendet ist, und in diesem Falle ist auch die so eben durchschüttelte Flüssigkeit trübe. Man öffnet den Kolben, erhitzt über einer Flamme (stets unter sanfter Bewegung des Kolbens) bis zum Aufkochen, verschliesst den Kolben wieder und schüttelt ihn (mit einem Tuche umhüllt) möglichst kräftig. Hiermit ist die Verseifung gewöhnlich vollendet. Wären noch einige Fettkügelchen auf der ruhenden Flüssigkeit vorhanden, so müsste die so eben bemerkte Operation noch einmal wiederholt werden. Dem Vf. ist die volle Verseifung innerhalb 6—8 Minuten immer gelungen. Bei echtem Butterfette tritt bei der Verseifung der angenehme Geruch nach Butteräther auf. Nach vollendeter Verseifung ist die agitirte Flüssigkeit völlig klar und gleichförmig.

IV. Zersetzung der Seife. Die noch warme Seifenlösung giesst man in ein ca. 8 cm hohes und 5,5 cm weites Becherglas und spült den Kolben mit 45 proc. Weingeiste nach. Das Becherglas mit Inhalt erwärmt man im Wasserbade oder sonst an einem erwärmten Orte, um den Weingeist, ohne dass ein Kochen stattfindet, so viel als möglich abzudunsten, was durch den Geruch leicht zu bemessen ist. Ein Gehalt von 2—3 ccm Weingeist ist bei den weiteren Manipulationen nicht hinderlich. Nachdem der Weingeist abgedunstet ist, versetzt man die warme Seifenlösung mit etwas warmem Wasser und dann unter Umrühren mit einem Glasstabe mit 20,0 vorher erwärmter verdünnter Schwefelsäure (1:5 Aq.), giebt dann noch so viel warmes Wasser dazu, dass sich das Niveau der Flüssigkeit 2 cm vom äussersten Rande des Becherglases entfernt befindet und stellt an einen warmen Ort oder in ein Wasserbad, um in der Ruhe die Abscheidung des Fettes zu begün-

stigen. Ist diese Scheidung erfolgt, schwimmt eine klare Fettschicht auf der klaren wässerigen Schicht, so giebt man 5,0 altes, d. h. sicher trocknes, weisses Wachs oder auch reines gelbes Wachs, Paraffin etc. hinzu, erwärmt bis zur Schmelzung und stellt an einen kalten Ort, den Glasstab im Becherglase belassend.

Das Verdampfen des Weingeistes aus der Seifenlösung ist nothwendig, denn bei der Zersetzung der weingeisthaltigen Seifenlösung mit Schwefelsäure geht der grösste Theil der in Wasser löslichen Fettsäuren in den verdünnten Weingeist über und diese Lösung löst wiederum Spuren der nicht in Wasser löslichen Fettsäuren.

V. Beseitigung der in Wasser löslichen Fettsäuren. Da diese Säuren viel Wasser zur Lösung erfordern, aber in einem 20—23 proc. Weingeiste leicht löslich sind, dieser Weingeist die nicht löslichen Fettsäuren unberührt lässt, so genügt für den Zweck ein Auswaschen mit einem Weingeiste, welcher aus 25 ccm 90 proc. Weingeist u. 75 ccm Wasser gemischt ist. Nach dem Erkalten hebt man am Glasstabe den Fettkuchen behutsam aus dem Becherglase, giesst die wässerige Flüssigkeit aus, ersetzt sie durch jenen verdünnten Weingeist, giebt den Fettkuchen mit Glasstab dazu und stellt an einen warmen Ort oder in ein Wasserbad und erhitzt so weit, dass ein gelindes Kochen eintritt, welches man an der sanften Bewegung der Fettschicht erkennt Man lässt diese Kochung ca. 8 Min. dauern und stellt an einen kalten Ort. Nach dem Erkalten hebt man den Fettkuchen wieder ab, giesst die Flüssigkeit aus, ersetzt sie nochmals durch jenen verdünnten Weingeist, giebt den Fettkuchen dazu und erhitzt nochmals wie vorhin. Damit sind die in Wasser löslichen Fettsäuren vollständig aus dem Fette extrahirt.

VI. Trocknung und Wägung der nicht in Wasser löslichen Fettsäuren. Den Fettkuchen trocknet man durch Betupfen mit Fliesspapier von anhängender Feuchtigkeit, giebt ihn nach Wegnahme des Glasstabes in eine tarirte gläserne oder porcellanene Schale, wenn möglich mit flachem Boden, giebt dazu die kleinen Reste des Fettes, welche etwa der Becherglaswandung und dem Glasstabe anhingen und trocknet die Fettmasse in der Wärme des Sandbades (100—120° C.) aus, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Bei der Wägung hat man die zugesetzten 5,0 Wachs in Abrechnung zu bringen.

VII. Berechnung. Man geht sicher, wenn man 88 p. c. in Wasser unlöslicher Fettsäuren im Butterfette annimmt Geht die gefundene Fettsäuremenge nicht über 88 p. c. hinaus, so lag auch nur ein reines Butterfett vor. Beträgt die Menge 88—89 p. c, so ist das Butterfett nur einer Verfälschung mit anderen Fetten verdächtig. Zur Constatirung dieses Umstandes greift man zu der Prüfung des Butterfettes an dem Geruche des verglimmenden, mit dem Butterfette getränkten Dochtes. Wenn hier der bekannte Geruch eines ausgelöschten Talglichtes sich nicht deutlich ergiebt, so muss die Butter als rein erachtet werden. Geht das Gewicht über 89 p. c. hinaus ($^1/_4$ p. c. kann hier wohl unbeachtet bleiben), so ist die Butter sicher eine verfälschte. (Pharm. C.-H. 19. 65.)

Beiträge zur Toxicologie, von Polecк und Biefel. Die Untersuchungen waren unternommen worden, um die zum Tode führenden Mengen giftiger Gase in der Athmungsluft festzustellen. Bezüglich der Kohlendunst-, Leuchtgas- und Kohlensäure-Vergiftung haben die Versuche ihren Abschluss gefunden, während ihre Fortsetzung bezüglich der giftigen Gase in Fabrikräumen, des Chlors, der schwefligen Säure etc. in Aussicht genommen ist. Zu den Versuchen wurde ein Zimmer von 6 cbm oder ein Glaskasten von 150 l Inhalt benutzt, Kaninchen dienten zur Beobachtung der toxischen und tödtlichen Wirkungen der betreffenden Gase. Die Versuchsthiere befanden sich in einem kleinen, mit Drahtgeflecht umgebenen Käfig, in welchem sie sich frei bewegen konnten und dessen Einrichtung die Aufsammlung des Harns gestattete. Er wurde in der Mitte des Versuchszimmers aufgestellt und mit mehreren Glasröhren verbunden, welche in unmittelbarer Nähe des Kaninchens und in dessen Athmungsluftschicht mündeten und durch die Thüre des Zimmers mit Aspiratoren in Verbindung standen, durch welche in jedem Stadium der Intoxication Luft dieser Schicht für die Analyse entnommen werden konnte und zwar in vorher luftleer gemachten Glasröhren, welche dann ab und zu geschmolzen wurden. Die Analyse ihres Inhalts wurde nach den Methoden von Bunsen ausgeführt. Durch eine in die Thüre des Zimmers eingesetzte Glasscheibe konnte die toxische Wirkung der Gase auf die Thiere in jedem Stadium des Versuches verfolgt werden. Die zu den Versuchen dienenden Gase wurden im langsamen Strome in einiger Entfernung vom Thiere der Luft des Versuchsraumes zugeführt und mit dieser durch eine Rührvorrichtung gemischt. Bei der Kohlendunstvergiftung wurde dagegen ein mit glühenden Holz- oder Steinkohlen gefüllter Windofen in eine Ecke des Zimmers gestellt und so die Intoxication unter denselben Bedingungen herbeigeführt, wie sie in den Wohnungsräumen bei geschlossener Ofenklappe einzutreten pflegt.

In vier Versuchsreihen ergab sich bei der Kohlendunstvergiftung durch glühende Steinkohlen und beim Tode des Thieres eine mittlere Zusammensetzung der Zimmerluft von 6,56 p. c. CO_2, 0,46 p. c. CO, 13,4 p. c. O und 79,58 p. c. N. Die Zahlen der einzelnen Analysen bewegen sich innerhalb enger Grenzen um diese Zusammensetzung. Das Kohlenoxyd-Spektrum trat in dem Blute aller, auch der nicht getödteten Thiere auf. Zucker wurde nur in dem Harne jener Thiere beobachtet, bei denen sich die Intoxication sehr langsam und nur mit vereinzelten Krampfanfällen vollzog, während bei allen Thieren, bei denen die Vergiftung mit heftigen tonischen und klonischen Krämpfen auftrat u. den Tod schon in $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stunden herbeiführte, Zucker im Harne in keinem Falle beobachtet werden konnte. Bei den Versuchen mit Leuchtgas war das Gasgemisch der Zimmer-

luft, welches zum Tode des Thieres führte, stets explosiv. In einem Falle, in welchem der Tod des Thieres nach 2 Stunden eintrat, enthielt es 0,08 p. c. CO, 0,35 p. c. durch rauchende Schwefelsäure absorbirte Gase, 2,56 p. c. CH_4, 4,42 p. c. H, 1,48 p. c. CO, 19,15 p. c. O und 72,16 p. c. N, während das zum Versuche benutzte Leuchtgas 2,12 p. c. CO_2, 4,85 p. c. schwere Kohlenwasserstoffe, 30,8 p. c. CH_4, 53,13 p. c. H, 6,75 p. c. CO, 0,42 p. c. O und 1,93 p. c. N enthielt. H_2S und SO_2 konnte weder in der Luft einer Kohlendunst- noch einer Leuchtgasvergiftung nachgewiesen werden. Durch besondere Versuche mit reinem CO und reiner CO_2 wurde die Kenntniss der letalen Mengen und des Krankheitsbildes dieser Gase gewonnen. In drei Versuchsreihen wurde beim Tode des Thieres in der Luft 1,94 p. c.; 1,53 p. c.; 1,65 p. c. und 1,02 p. c. CO gefunden, während bei einer Kohlensäure-Vergiftung die Luft beim Tode des Thieres 50,41 p. c. CO_2, 10,01 p. c. O und 39,58 p. c. N enthielt und schon 0,06 p. c.; 0,05 p. c. und 0,37 p. c. H_2S die Thiere unter heftigen Schreikrämpfen rasch zum Tode führte. Dies stimmt mit Versuchen anderer Forscher überein. Ganz analog fielen die Versuche mit CS_2 aus. Als Resultat sämmtlicher Versuche stellt sich heraus, dass die Leuchtgasvergiftung bei Abwesenheit von H_2S, welcher im normalen Leuchtgase stets fehlt, als eine reine Kohlenoxydvergiftung aufzufassen ist, während im Kohlendunst die CO_2, CO und die Verminderung des O gleichzeitig zur Wirkung gelangen. (Naturf.-Vers. zu München 1877. 134.)

Ueber einen Universalapparat zu spektroskopischen Beobachtungen, von H. W. Vogel. Die gewöhnlichen Bunsen'schen Spectralapparate sind zwar zur Flammenanalyse und zur genauen Positionsbestimmung ganz vortrefflich geeignet, sie erweisen sich aber für Absorptionsspectralanalysen, die neuerdings eine viel grössere Wichtigkeit erlangt haben als Flammenbeobachtungen, als zu lichtschwach und zu unhandlich, ausserdem kommen sie leicht in Unordnung. Vf. bedient sich deshalb bei allen seinen Untersuchungen eines Taschenspektroskopes nach Browning, das sich leicht und rasch einstellen lässt und ein helles Spektrum liefert. Um dasselbe möglichst vielseitig verwenden zu können hat Vf. eine Reflexionsvorrichtung vor dem Spalte angebracht, welche mittels zweifacher Reflexion seitwärts Licht in den unteren Theil des Spaltes wirft, während dasselbe Licht durch den oberen Theil des Spaltes direct eintritt. Setzt man eine absorbirende Flüssigkeit vor den Spalt, so erkennt man im oberen Theile des Gesichtsfeldes das Absorptionsspektrum, im unteren Theile das unveränderte Spektrum, und die Vergleichung beider gestattet ein sehr genaues Erkennen der Absorptionserscheinungen und zugleich aus den Fraunhofer'schen Linien (falls man Himmelslicht zur Beobachtung verwendet) eine Bestimmung ihrer Lage. Um das Instrument bequem benutzen zu können, hat Vf. ein zusammenlegbares leicht transportables Stativ dazu construirt, dieses trägt ausser dem Spektroskop 2 Klemmen zum Halten von Reagensgläsern, welche für qualitative Beobachtung von Absorptionsspectren viel geeigneter sind als die theuren Absorptionskästen. Bringt man eine absorbirende Flüssigkeit vor den Spalt, eine andere mittels einer zweiten Klemme vor die oben erwähnte Spiegelvorrichtung, so sieht man zwei Absorptionsspectra übereinander und kann dieselben dann sehr genau vergleichen. Bei sehr schwach absorbirenden Flüssigkeiten stellt man das Spektroskop senkrecht und sieht in dieser Richtung durch das darunter gestellte gefüllte Reagensglas hindurch. Ein am Stativ befestigter Spiegel gestattet dann Licht durch das Reagensrohr in das Spektroskop zu werfen. Das Stativ trägt ferner eine Klemme für Glasstücke, die man spektroskopisch prüfen will.

Will man Flammenbeobachtungen machen, so setzt man eine Beobachtungsflamme vor den Spalt, eine „Vergleichungsflamme" seitwärts vor das spiegelnde Prisma. Das Instrument gestattet ferner das Anbringen eines Entladers für Funkenspectren, wie ihn Vf. in seinem Handbuche der praktischen Spectralanalyse (Nördlingen 1877) beschrieben hat, ferner das Einspannen von Geissler'schen Röhren.

Der Apparat ist in der Werkstatt von Schmidt und Haensch in Berlin gefertigt. (Naturf.-Vers. zu München 1877. 138.)

Analyse des Schwalbenkothes, von Guyot. Derselbe enthält in 100 Thln.:

Wasser	81,04	Salmiak	0,02
Federüberreste	2,09	Phosphorsauren Kalk	0,18
Haare	0,14	Phosphorsaures Ammoniak	0,09
Pflanzen	2,07	Phosphorsaure Magnesia	0,03
Insecten	4,04	Chlornatrium	0,02
Eiweiss	1,69	Chlorkalium	0,0050
Harnsäure	0,45	Jodnatrium	0,0005
Harnsauren Kalk	0,51	Schwefelsaures Natron	0,0010
Harnsaures Ammoniak	0,27	Kieselsäure	0,0200
Oxalsäure	0,34	Eisen	0,0880
Oxalsauren Kalk	0,48	Kies	0,0500
Oxalsaures Ammoniak	0,23	Hirundelin	0,5645
Kohlensauren Kalk	0,17	Andere organische Stoffe	5,4310
Kohlensaures Ammoniak	0,03		

Das Hirundelin soll ein Alkaloïd sein, welches in Alkohol löslich ist, in ziemlich schönen Nadeln krystallisirt und sich mit Säuren zu krystallinischen Salzen verbindet. (Rep. de Pharm.; Arch. Pharm. [3] **12**. 179.)

Technische Notizen.

Herstellung von Farben, welche dem „Englisch-Roth" ähnlich sind, aus Eisenabfällen, nach R. und Ch. Steinau. Drehspähne von Schmiedeeisen werden abwechselnd mit Luft und Wasser in Berührung gebracht, und das dabei entstandene Eisenoxydhydrat durch Glühen bei Luftzutritt in Roth verwandelt. Durch Glühen bei Luftabschluss und unter Anwendung reducirender Mittel wie Kohle oder Schwefel wird Schwarz erzeugt. Braun entsteht durch theilweise Desoxydation oder durch Mischung der beiden vorigen Farben. (D. Pat. No. 393 v. 11. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 352.)

Darstellung von Chlor und Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium, von E. Solvay. Die genannten Substanzen werden mit Kieselsäure, Thonerde oder kieselsaurer Thonerde gemischt und getrocknet. Um Chlor zu entwickeln setzt man sie bei intensiver Hitze einem Strome trockner Luft aus; Salzsäure wird erhalten, wenn man statt der Luft Wasserdampf von hoher Temperatur anwendet. Als Nebenproducte entstehen hierbei Silicate und Aluminate von Kalk und Magnesia. Diese werden folgendermaassen verwerthet. 1. Darstellung von Chlorkalk und von gefällter Kieselsäure und Thonerde. Die angefeuchteten Stoffe werden mit Chlor behandelt, wodurch sie in Hypochlorite verwandelt werden, während Kieselsäure und Thonerde in Freiheit gesetzt werden. Durch Auslaugen oder Waschen kann man von diesen den Chlorkalk trennen. 2. Darstellung von Chlor aus Salzsäure. Die Silicate und Aluminate werden der Einwirkung flüssiger oder gasförmiger Salzsäure ausgesetzt. Die entstandene Mischung von Chlorcalcium, bez. Chlormagnesium mit Kieselsäure u. Thonerde wird getrocknet und durch Einwirkung von heisser Luft wird nach Pat. Specif. No. 77 Chlor daraus entwickelt. 3. Bereitung gefällter Kieselsäure und Thonerde. Die Silicate u. Aluminate werden wie vorhin mit Salzsäure behandelt. Die löslichen Chloride werden ausgelaugt, getrocknet und wiederum mit Thon etc. gemischt. 4. Anwendung der Silicate und Aluminate zur Sodafabrication nach dem Ammoniakverfahren. Die genannten Körper werden zu der in diesem Verfahren erhaltenen Salmiaklösung gebracht und es wird damit verfahren, wie mit dem Gemisch mit Chlorcalcium. Man erhält Ammoniak, Chlorcalcium u. -Magnesium, sowie Thonerde und Kieselsäure. Dadurch wird die Sodafabrication in Verbindung gebracht mit der Fabrication von Chlor oder von unterchloriger Säure, wobei derselbe Kalk wiederholt gebraucht werden und die gefällte Thonerde und Kieselsäure entweder nach 3. abgeschieden werden oder bei dem Chlorcalcium bleiben (2.) kann. (Engl. Pat. No. 77. 91 und 171 vom 8. 9. u. 12. Jan. 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 262.)

Sog. Goldlack für Leder. Dieser Lack, womit man dem Leder durch blosses Ueberstreichen mittels eines breiten zarten Pinsels einen dem Goldkäferglanz ähnlichen Lüster ertheilen kann, besteht nach Untersuchungen von Böttger aus nichts Anderem als aus einer etwas concentrirten Auflösung von Fuchsin in einer alkoholischen Lösung von Schellack. (Pol. Notizbl. **33**. 46.)

Zur Statistik der Hohöfen. Ende 1876 waren nach Engineering **25**. 10. Hohöfen vorhanden: in Grossbritannien 968, in den Vereinigten Staaten Nordamerikas 713, in Deutschland 456, in Oesterreich 180, in Frankreich 150, in Belgien 54 und in Luxemburg 23, zusammen mit einer Leistungsfähigkeit von jährlich 20,000,000 t Roheisen. Nach dem Iron Age waren im Anfange 1877 in Nordamerika vorhanden:

	Holzkohlen	Anthracit	Coakes	Zusammen
Hohöfen	285	223	207	715
davon in Betrieb . .	73	87	84	244
deren Wochenproduction .	6,630	16,460	21,660	44,750 t
die der übrigen Oefen . .	15,275	25,910	25,985	67,170 t.

Die Gesammtleistung aller nordamerikanischen Hohöfen würde 111,920 t betragen. Die Tonne ist hier mit 1016 k zu rechnen. (Pol. J. **227**. 312.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 22. **Chemisches Central-Blatt.** 29. Mai 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. d. Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Geschwindigkeit der Moleküle, von Fr. Wächter. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. C. Röntgen, Mittheilung einiger *Versuche aus dem Gebiete der Capillarität.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 321.)

V. Dvorak, Ueber die *akustische Abstossung.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 328.)

Fr. Exner, Ueber die *galvanische Polarisation des Platins in Wasser.* Das Hauptresultat dieser Arbeit bezieht sich auf die Grösse der Polarisation, die hervorgerufen wird durch Ströme, deren elektromotorische Kraft zu gering ist, als dass sie dauernde Zersetzung des Wassers hervorrufen könnten. Für diesen bisher so gut wie gar nicht untersuchten Fall hat sich das Gesetz ergeben, dass die elektromotorische Kraft der Polarisation jederseit genau gleich ist der des primären Stromes. Ausserdem enthält die Arbeit Aufschlüsse über die Ursachen, in Folge deren das sogen. Maximum der Polarisation von verschiedenen Autoren mit so variablem Werthe angegeben wird. (Wien. Anz. 1878. 46.)

A. Christiani, Ueber *Behandlung Not'scher Sternsäulen.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 579.)

V. v. Lang, *Theorie der Circularpolarisation.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 608.)

J. L. Schönn, Ueber die *Absorption des Lichtes durch Wasser und Steinöl.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8.** 670.)

E. Lommel, *Theorie der normalen und anomalen Dispersion.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 339.)

T. Bayley, *Verbesserte Spritzflasche.* Dieselbe ist so eingerichtet, dass der gasförmige Inhalt der Flasche (Wasserdampf, Ammoniakgas etc.) nicht in den Mund des Experimentators gelangt. Das Rohr, welches zum Einblasen dient, ist mit einem Bunsen'schen Ventil geschlossen, und ausserdem geht durch den Kork, abgesehen von der Spritzröhre, noch eine dritte Röhre, welche mit einem offenen Kautschukschlauche versehen ist. Um zu spritzen, verschliesst man den letzteren mit dem Finger und bläst; durch Lüftung des Fingers kann man den Flüssigkeitsstrahl unterbrechen. (Chem. N. **37.** 110.)

2. Allgemeine Chemie.

J. A. R. Newlands, Ueber das *periodische System der Elemente.* Schon vor Mendelejeff hat Newlands ein dem Gesetze der Periodicität ähnliches Verhältniss zwischen den einzelnen Elementen angedeutet. Seine erste Mittheilung über diesen Gegenstand machte er im J. 1864 (Chem. N. vom 30. Juli) und gab eine Tabelle, welche der Art zusammengestellt war, dass Lücken in gewissen Gruppen auf fehlende Elemente deuten, so z. B. bei Zink und Cadmium, welche Lücken seither durch Gallium und Indium ausgefüllt worden sind; in der C, Si, Ti und Sn enthaltenden Gruppe war eine Lücke für ein Element, mit dem Atomgewichte 73, für das Mendelejeff in der Folge die Bezeichnung Eka-Silicium vorgeschlagen hat. Bald hierauf machte Newlands in demselben Journale die Angabe, dass, wenn man die Elemente in der Ordnung ihrer Atomgewichte arrangirt, das achte Glied, von irgend welchem Gliede gerechnet, gewisse physikalische Aehnlichkeiten mit dem ersten

Gliede besitzt, und er nannte dieses eigenthümliche Verhältniss der Elemente zu einander das „Gesetz der Octaven." (Ber. Chem. Ges. 11. 516.)

4. Organische Chemie.

S. Zeisel, Ueber das *Verhalten des Acetylens gegen conc. Schwefelsäure.* (Ann. Chem. 191. 366; Wien. Sitzungsber. II. 76. 275; C.-Bl. 1877. 596.)

A. Pawlow, Ueber das *Tetramethyläthylen.* Dieser Kohlenwasserstoff, dessen Siedep. 73° ist und welcher durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf Dimethylisopropylcarbinoljodür erhalten wird, giebt ein festes Bromid, $C_6H_{12}Br_2$, eine bei 140° siedende und bei —22° erstarrende Jodwasserstoff- und eine bei 112° siedende u. bei —14° erstarrende Chlorwasserstoffverbindung; durch Chromsäurelösung wird er ausschliesslich zu Aceton oxydirt. Durch Behandlung des Bromides mit Silbernitrat und Verseifung des daraus entstandenen Esters mit Baryt erhält man ein Pinakonhydrat, welches mit dem des aus Aceton entstehenden Pinakons identisch ist, wonach man letzteres für Tetramethyläthylenglykol zu halten hat. (Ber. Chem. Ges. 11. 513.)

A. Saytzeff, Vergleichung des *Diäthylcarbinoljodürs mit dem Jodanhydrid des daraus dargestellten Amylens* (vergl. Wagner und Saytzeff 1876. 115). Die aus beiden durch Einwirkung von weingeistigem Cyankalium dargestellten Capronsäuren erwiesen sich als bestimmt verschieden. (Ber. Chem. Ges. 11. 511.)

C. Tanret, Ueber ein *Hydrat des Aethers.* Wenn man eine ätherische Lösung in freier Luft filtrirt, so bedeckt sich der von der Lösung nicht bedeckte Theil des Filters mit einem schneeigen Ueberzuge. Um die Natur desselben genauer zu erforschen, richtete Vf. den Versuch folgendermaassen ein. Cylinder von 0,07 bis 0,09 m Durchmesser und 0,01 m Höhe wurden mit dickem Filtrirpapiere überspannt und auf den mit Aether übergossenen Boden einer flachen Schale gesetzt. Das Papier saugte sich rasch voll Aether u. da die verdampfende Oberfläche gross war, so bildete sich in kurzer Zeit der oben genannte schneeige Ueberzug. Sammelt man denselben, so lange er noch mit Aether durchtränkt ist, in einem graduirten Rohre, welches in Eis gestellt ist und dessen Kork ein Thermometer trägt, so sinkt letzteres auf —5 bis —7°, steigt nach einiger Zeit auf —3,5°, bei welchem Punkte es eine Zeit lang stehen bleibt, und zuletzt auf 0°. Die Zusammensetzung dieses Schnees ist veränderlich. Nach dem Schmelzen bilden sich zwei Schichten, eine wässerige und eine ätherische, von denen die letztere einen bis 10 Mal so grossen Raum einnimmt als die erstere. Wartet man aber mit dem Abnehmen des Schnees von dem Papiere, bis der überschüssige Aether verdunstet ist und bis jener trocken erscheint, was leicht erreicht wird, wenn man stark darauf bläst, so beträgt die Temperatur —3,5° und die Zusammensetzung ist weniger veränderlich. Man erhielt bei 4 Versuchen:

	I.	II.	III.	IV.
Aetherische Schicht . .	35	28	33	22 Vol.
Wässerige Schicht . .	13	10	12	9 „

Der Vf. mischte ferner in einem geschlossenen Gefässe Aether mit Eis und erhielt hierbei als niedrigste Temperatur —3,5°, welche dem trocknen Schnee entspricht. Die Temperatur von —7°, welche der mit Aether durchtränkte Schnee zeigte, war daher jedenfalls durch die rasche Verdampfung des Aethers bewirkt worden. Berechnet man aus den oben gefundenen Volumverhältnissen die Zusammensetzung des Schnees, indem man annimmt, dass das Wasser $^1/_{10}$ seines Gewichtes Aether und der Aether $^1/_{60}$ seines Gewichtes Wasser löst, so ergiebt sich ein Gehalt von 17—18 Thln. Wasser und 37 Thln. Aether, welcher der Formel $C_8H_{10}O_2 + 2H_2O_2$ entspricht. Man hat also eine mit dem gewöhnlichen Alkohol isomere Verbindung +1 Mol. Wasser. Der trockne Schnee scheint in der That eine wahre chemische Verbindung von Aether und Wasser zu sein, nach Art derjenigen, welche von Guthrie *Kryohydrate* (vgl. S. 351) genannt worden sind. Er erinnert an die krystallisirten, aber wenig beständigen Hydrate des Schwefelkohlenstoffs (Berthelot 1856; vgl. übrigens Decharme 1873 769; 1874. 1), der Bromwasserstoffsäure, des Methylchlorides, Methylbromides, der Chlorwasserstoffsäure, der schwefligen Säure, des Chlors und des Broms. (C. r. 86. 765.)

Ad. Claus, Zur *Bildung des Dichloressigäthers aus Chloral.* Vf. spricht seine Ansichten über den Zusammenhang der verschiedenen Wirkungsarten des Cyankaliums beim Reagiren auf verschiedene organische Halogenverbindungen aus und hebt das Abweichende von Wallach's Anschauung hervor. (Ber. Chem. Ges. 11. 498.)

Ad. Claus und R. Weiss, *Cyankalium und Dichloressigäther.* Hierbei wurde ein den Angaben von Amato (1872. 324) entgegengesetztes Resultat erhalten. Die Einwirkung des Cyankaliums auf den Aether in weingeistiger Lösung besteht zunächst in einer Verseifung desselben zum Kalisalze unter Entwickelung von Blausäure; bei längerem Kochen erfolgt dann eine tiefer gehende Zersetzung des Cyankaliums unter Bildung schwarzer Producte,

Entwickelung von kohlens. Ammoniak etc., wobei entstandenes kohlens. Kali die Zerlegung der Dichloressigsäure zu Oxalsäure und Essigsäure bewirkt. (Ber. Chem. Ges. 11. 496.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber die *Einwirkung von Kaliumsulphhydrat auf Dinitrochlorbenzol* (Schmelzp. 38°). (Ber. Chem. Ges. 11. 514.)

Stempnewsky, Ueber *Schwefelsäure- und Isäthionsäureäthylester*. Diese wurden durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze der betreffenden Säuren hergestellt. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind durchaus verschieden von denjenigen des von Mazurowsky (1876. 370) bereiteten Esters. (Ber. Chem. Ges. 11. 514.)

W. H. Perkin, Ueber einige *neue Derivate des Anisols*. Trockne Methylorthoxyphenylakrylsäure wurde mit Jodwasserstoffsäure von 1,94 spec. Gew. 3 Tage lang in Berührung gelassen, das Gemenge von Zeit zu Zeit gut geschüttelt, das entstandene Product durch eine Filterpresse passiren gelassen und dann allmälig in eine kalte gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron eingetragen, wobei Temperaturerhöhung vermieden wurde, und die erhaltene milchige Flüssigkeit destillirt. Im Destillate scheidet sich eine Schicht von Orthovinylanisol $CCH_3 - C_6H_4 - CH = CH_2$ ab. Es polymerisirt so rasch, dass es schwer ist den Siedepunkt, der zwischen 195 u. 200° liegt, mit Genauigkeit zu bestimmen. Etwa 1 Stunde lang auf 150° erhitzt, verwandelt es sich in durchsichtige glasartige Masse. Es wurden ferner Orthoallylanisol und Orthobutenylanisol erhalten. Vf. verglich sodann einige der physikalischen Eigenschaften, wie Siedepunkte, spec. Gewicht etc. der Orthokörper mit denen der Parakörper

		Specifisches Gewicht	
	Siedep.	bei 15°	bei 30°
Paravinylanisol	204—205°	1,0029	0,9956
Orthovinylanisol	ungewiss	1,0095	1,0000
Parallylanisol	232°	—	0,9852
Orthoallylanisol	222—223°	0,9972	0,9884
Parabutenylanisol	242—243°	—	0,9773
Orthobutenylanisol	232—234°	—	0,0740

Die Paraverbindungen krystallisiren leicht, die Orthoverbindungen selbst in Kältemischungen nicht. (Chem. N. 37. 109; Ber. Chem. Ges. 11. 515.)

J. Habermann, Ueber einige *Derivate des Dimethylhydrochinons*. Vom Dimethylhydrochinon erhält man in leichter und einfacher Weise verschiedene Derivate, welche in Folgendem beschrieben werden sollen:

Chlorsubstitutionsproducte. —Trockenes Chlorgas wird von einer Lösung des Dimethylhydrochinons in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und unter sehr schwacher Erwärmung fast so energisch, wie von verdünnter Kalilauge absorbirt. Nach kurzer Zeit beginnen sich in der Flüssigkeit farblose, solide Krystallnadeln, einzeln und sternförmig gruppirt, auszuscheiden, deren Menge rasch zunimmt. Ist die Ausscheidung eine reichliche, so unterbricht man das Einleiten von Chlor, lässt das Kölbchen mit seinem Inhalt über gebranntem Kalk im Vacuum einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Eisessig, drückt die Krystalle zwischen Papier ab und entfernt den den Krystallen anhaftenden Eisessig durch Trocknen im Vacuum über gebranntem Kalk. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *Dichlordimethylhydrochinons*. Der Körper krystallisirt in völlig farblosen, soliden Krystallnädelchen, welche auch in siedendem Wasser ganz unlöslich sind, sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Eisessig und auch gut in Aether und Alkohol lösen. Sie schmelzen auf dem Uhrgläschen unter schwacher Braunfärbung, sublimiren schon beim Erweichen, d. i. bei 113—116° C., und bilden dann farblose sehr dünne Nadeln von 1 cm Länge. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 126° C. (uncorr.).

Das vom Dichlordimethylhydrochinon getrennte Filtrat nimmt noch weiter bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Chlormengen auf und erstarrt nach dem völligen Sättigen mit Chlor zu einem Brei verfilzter, schwach gelb gefärbter Nadeln. Derselbe wurde, nach längerem Stehen im Vacuum über gebranntem Kalk, filtrirt, mit wenig Eisessig und einer grösseren Menge 90 proc. Essigsäure gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und im Vacuum über Kalk andauernd getrocknet. Wie die Analyse ergab, ist die Substanz *Tetrachlordimethylhydrochinon*. Das Tetrachlordimethylhydrochinon repräsentirt aus Eisessig krystallisirt eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse von gelblich weisser Farbe, welche nach dem andauernden Trocknen bei 100° C. bei 153—154° C. schmilzt, aber schon vor dem Schmelzen leicht und vollständig in gelblichweissen, wolligen, aus feinen, zarten Nädelchen bestehenden Flocken sublimirt. Das Tetrachlordimethylhydrochinon ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und Alkohol, besonders bei Siedehitze, weniger löslich in Essigsäure von 90 p. c. und in Aether.

Die von Tetrachlordimethylhydrochinon getrennten Mutterlaugen enthalten ausser einem Reste jener Verbindung noch Chloranil, welches in den goldgelben, lebhaft glänzenden Krystallblättchen erhalten und mittels verdünnter Kalilauge verificirt wurde, und in

untergeordneten Mengen eine Substanz, deren Zusammensetzung wegen der zu geringfügigen Mengen, die zur Verfügung standen, nicht vollkommen genau ermittelt werden konnte. Sie wird von den beiden eben genannten Körpern am besten durch Sublimation bei sehr allmälig steigender Temperatur in violett angehauchten Krystallflocken erhalten, welche in Weingeist sehr leicht löslich sind und bei etwa 79° C. schmelzen. Ihr Chlorgehalt beträgt nach einer mit einer geringen Menge ausgeführten Analyse 43,4 p. c., d. i. also fast soviel als dem Trichlordimethylhydrochinon, welches 44,1 p. c. verlangt, zukommt.

Bromderivate. — Von diesen wurde allein das *Dibromdimethylhydrochinon* dargestellt. Man erhält den Körper leicht, wenn man Dimethylhydrochinon in heissem Eisessig löst und diese Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine wahrnehmbare Einwirkung statt; erwärmt man hingegen die Lösung des Dimethylhydrochinons bis fast zum beginnenden Sieden der Essigsäure, so verschwindet das Brom sehr rasch und man verfährt zur Darstellung des Körpers in der Weise, dass man 5—10 Tropfen der Bromlösung hinzufügt, erwärmt, Bromlösung hinzufügt und so fort, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen durch überschüssiges Brom noch gefärbt erscheint. Das Ende der Reaction lässt sich sehr genau erkennen. Man vertreibt den Bromüberschuss durch Erwärmen, giesst die Flüssigkeit in ein Schälchen und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich ein Gewirre nadelförmiger Krystalle aus, die sich rasch vermehren. Man trennt sie durch Filtration von der Mutterlauge und wäscht sie am besten durch Essigsäure von etwa 80 p. c. Die Krystalle sind vollkommen farblos, schmelzen bei 142° C. zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten blättrig krystallinisch erstarrt. Sie sublimirt leicht ohne irgend eine Zersetzung in farblosen, meist sternförmig gruppirten Krystallnädelchen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Essigsäure von 80 p. c., leicht löslich in siedendem Eisessig; in Aether und Alkohol schwerer löslich.

Nitroderivate. — Schüttelt man eine Menge von Dimethylhydrochinon mit Wasser von 40—50° C., so dass der nicht in Lösung gegangene Theil des Methyläthers, kleine ölige Tröpfchen bildend, die Flüssigkeit milchig trübe erscheinen lässt, und fügt man $^1/_{10}$—$^1/_8$ vom Volumen der Flüssigkeit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration hinzu, so bildet sich nach kurzem heftigen Schütteln eine klare gelbe Flüssigkeit, welche sich indessen schon nach wenigen Augenblicken trübt. Die Trübung ist bedingt durch kleine Krystallnädelchen von rein gelber Farbe, welchen nach der Analyse die Zusammensetzung von *Mononitrodimethylhydrochinon* zukommt. Sie werden nach mehrstündigem Stehen durch Umkrystallisiren aus 50proc. Weingeist, in welchem sie sich mit goldgelber Farbe leicht lösen, gereinigt. Die Substanz bildet nun verfilzte, seideglänzende Nadeln von rein goldgelber Farbe, welche so gut wie unlöslich sind in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, sich aber in Weingeist von 50 p. c. und mehr, insbesondere beim Erwärmen, leicht lösen. Sie schmelzen bei 70—71° C. zu einer vollkommen klaren schwefel- bis goldgelben Flüssigkeit u. sublimiren bei mässig höherer Temperatur in mikroskopischen Nädelchen, welche an den kalten Theilen des Gefässes einen gleichmässigen Ueberzug bilden. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass die Verbindung sich beim Aufbewahren im Glase oberflächlich roth färbt.

Lässt man auf diesen Körper in Eisessiglösung bei etwa 50° C. Chlor andauernd einwirken, so erhält man neben reichlichen Mengen von Chloranil, in hellgelben Krystallflocken, welche aus Weingeist von 50 p. c. umkrystallisirt kleine Nädelchen bilden, einen Körper, der 36,5 Chlor enthält und dem möglicherweise die Formel des Trichlormononitrodimethylhydrochinons zukommt. Aus Mangel an Material konnte nur eine Chlorbestimmung ausgeführt werden. Brom wirkt auf das in Eisessig gelöste Mononitrodimethylhydrochinon auch bei der Siedetemperatur des Eisessigs nicht ein. *Dinitrodimethylhydrochinon.* Man erhält diesen Körper, wenn man Dimethylhydrochinon in wenig Eisessig löst, die Lösung unter Abkühlen nach und nach mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration versetzt und das Gemisch durch einige Minuten sich selbst überlässt. Die Flüssigkeit färbt sich nach dem Zusatze von Salpetersäure satt schwefelgelb und es scheiden sich, wenn ein Ueberschuss von Eisessig vermieden wurde, Krystalle meist nur in geringer Menge aus. Verdünnt man nach 10—15 Minuten stark mit Wasser, so scheidet sich eine sehr reichliche Menge schwefelgelber Flocken aus, welche unter dem Mikroskope als aus kleinen Nädelchen bestehend erscheinen. Man filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser gut aus. Die Substanz ist jetzt schon chemisch rein; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Eisessig und siedendem Alkohol und das letztere Lösungsmittel ist zum Umkrystallisiren besonders geeignet. Man verfährt dabei zweckmässig in der Weise, dass man die Substanz in einer nicht zu grossen Menge hochgradigen Alkohols unter Erwärmen wieder vollständig löst und langsam erkalten lässt. Die Substanz schmilzt bei 169—170° C., erweicht aber schon bei 165°. Auf dem Uhrglase bis zum Schmelzen erwärmt, sublimirt sie zum Theil, an den kälteren Theilen des Uhrglases einen matten schwefelgelben Ueberzug bildend.

Beim Eintragen einer Lösung von Dimethylhydrochinon in Eisessig in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. englischer Schwefelsäure färbt sich jeder Tropfen momentan grün und rasch braun; nach einiger Zeit bildet die vorüber-

gehend getrübte Lösung eine orangegelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdünnen mit viel Wasser isabellgelbe Flocken absondern. Sie wurden von der rothgelben Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und aus der genügenden Menge von 90proc. heissem Alkohol umkrystallisirt. Schon beim Abkühlen der weingeistigen Lösung scheiden sich isabellgelb gefärbte, 2—3 cm lange, gerippte, prismatische Nadeln von *Trinitrodimethylhydrochinon* aus, welche an ihrem freien Ende zerfasert erscheinen und meist sternförmig gruppirt sind. Die Krystalle sind sehr spröde und elektrisch; sie schmelzen bei 100—101 C., sind in Wasser und kaltem Weingeist so gut wie unlöslich, ziemlich leicht löslich in siedendem Weingeist von etwa 80 p.c. Man erhält die Verbindung noch leichter und fast ohne Verlust aus dem Dinitrodimethylhydrochinon. Man löst diese Substanz unter Erwärmen in Eisessig, versetzt nach dem Erkalten, unbekümmert darum, ob sich ein Theil wieder krystallinisch ausgeschieden hat, mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und fügt zu der ganz klaren, goldgelben Lösung conc. Schwefelsäure so lange tropfenweise hinzu, bis das Flüssigkeitsvolumen verdoppelt erscheint. Während des Hinzufügens der Schwefelsäure muss mit Wasser gekühlt werden. Im Uebrigen ist der Verlauf der Reaction ähnlich dem früher beschriebenen, nur ist die Erwärmung beim Hinzufügen der Schwefelsäure eine viel mässigere. Bei Beginn des Hinzufügens der Schwefelsäure scheiden sich meistens Flocken von schwefelgelbem Dinitroproduct aus, welche sich indess bald wieder lösen, so dass die Flüssigkeit klar goldgelb gefärbt erscheint. Die nach beiden Methoden dargestellten Producte stimmen in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung vollständig überein. (Wien. Sitzungsb. II. **76**; vom Vf. mitgetheilt.)

M. Gruber, Ueber *Oxydationsproducte der Protocatechusäure*. Bei der Behandlung von Protocatechusäure mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung bildet sich ausser nitrirten Abkömmlingen eine neue Säure von sehr merkwürdiger Zusammensetzung. Man erhält dieselbe durch Ausschütteln des Aethers mit Wasser und Versetzen der wässerigen Lösung mit Soda als schwer lösliches saures Natronsalz von der Formel $C_6H_3Na_3O_{10} + 5^1/_2H_2O$. In ähnlicher Weise wird auch das neutrale Barytsalz, $C_6H_3Ba_3O_{10} + 2H_2O$, gewonnen. Die freie Säure konnte bisher nicht abgeschieden werden. Kocht man nämlich das Natronsalz mit Wasser, oder erhitzt das trockene Salz auf 130° durch einige Stunden, so spaltet sich Kohlensäure ab und man erhält das Natronsalz einer neuen Säure, die durch Ueberführung in die Bleiverbindung und Zerlegen der letzteren mit H_2S rein erhalten wird. Sie entspricht der Formel $C_5H_6O_8$. Die ursprüngliche Säure könnte man nach ihrer Zusammensetzung als Dioxydimalonsäure oder Dicarboxylweinsäure bezeichnen. Die Untersuchung dieser höchst interessanten Verbindungen, sowie die der entstehenden Nitroderivate wird fortgesetzt. (Wien. Anz. 1878. 45.)

A. Bernthsen, Ueber die *Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Säureamide*. Vf. theilt, durch die Notiz von Hofmann (S. 229) veranlasst, mit, dass er schon vorher mit Versuchen beschäftigt gewesen sei, um aus Benzanilid durch Fünffach-Schwefelphosphor Benzothianilid darzustellen, und dass ihm dies inzwischen vollständig gelungen sei. Auch Phenylacetamid giebt bei gleicher Behandlung Phenylacetothiamid. Das Verhalten des Phosphorpentasulphids gegen Amide erscheint somit als ein neuer Weg zur Darstellung beliebiger Thiamide. (Ber. Chem. Ges. **11**. 503.)

A. W. Hofmann, *Bemerkungen zu vorstehender Notiz*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 5' 4.)

Kachler, Studien über die *Verbindungen aus der Camphergruppe*. 5. Abh. (Wiener Sitzungsber. II. **76**. 179; C.-Bl. 1878. 264.)

Zeidler, Ueber das *Verhalten von Campher zu Chloralhydrat*. (Wien. Sitzungsb II. **76**. 253; C.-Bl. 1877. 565.)

Zeidler, Untersuchungen über die *im Rohanthracen vorkommenden Substanzen*. (Wien. Sitzungsb. II. **76**. 231 246; Ann. Chem. **191**. 285; C.-Bl. 1877. 564. 566.)

W. H. Perkin, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak auf Anthrapurpurin*. In einer früheren Mittheilung hat Vf. erwähnt, dass eine ammoniakalische Lösung von Anthrapurpurin beim Erhitzen auf 100° in geschlossenem Rohre indigblau wird. Wird dieser Lösung Salzsäure zugesetzt, so bildet sich ein violetrother Niederschlag, der von Ammoniak mit blauer Farbe wieder gelöst wird. Dieser Niederschlag färbt Thonbeizen violetroth, schwache Eisenbeizen indigblau. Bei näherer Untersuchung erwies sich der Körper sehr unbeständig, beim Zerfallen leicht zu Anthrapurpurin zurückkehrend. Wird die vorerwähnte Lösung in zugeschmolzener Röhre auf 160—180° erhitzt, so verwandelt sich die Farbe der Lösung in Violetroth und auf Zusatz von Salzsäure fällt aus derselben ein chocoladebrauner Niederschlag, der sich in heisser Barythydratlösung mit violetrother Farbe löst. Ansäuern dieser letzteren Lösung liefert einen Niederschlag, der nach Waschen, Trocknen, Lösen in Alkohol und Concentriren der alkoholischen Lösung als schwarzgrüne Kruste erhalten wird. Die Analyse dieser vom Vf. „*Anthrapurpuramid*" oder „*Amidoalizarin*" genannten Substanz gab Zahlen, welche zur Formel $C_{14}H_9NO_4$ führen. (Chem. N. **37**. 110; Ber. Chem. **11**. 515.)

P. Schützenberger, Ueber die *Constitution der Wolle u. einiger ähnlichen Substanzen*. Wird Wolle mit ihrem 3 bis 4 fachen Gewichte Barythydrat und Wasser auf 150—180° erhitzt, so verhält sie sich wie die Eiweisskörper: Sie giebt Ammoniak, Essigsäure, Kohlen-

säure, Oxalsäure und verschiedene Amidoderivate. Vf. erhielt unter Anwendung von 100 g Merinowolle:

Stickstoff als Ammoniak abgeschieden	5,22—5,3—5,2
Kohlensäure als Baryt abgeschieden	4,24—4,3
Oxalsäure als oxals. Baryt abgeschieden	5,77—5,68
Essigsäure im Destillate bestimmt	3,18—3,2
Pyrrol und andere flüchtige Producte	1—1,5.

Zusammensetzung des festen Rückstandes (Amidogemenge): 47,85 C, 7,69 H und 12,63 N. — Eine andere Probe australischer Wolle gab in Bezug auf Ammoniak und Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure die gleichen Resultate; der feste Rückstand besass die Zusammensetzung 48,03 C, 8,24 H und 12,9 N. Die Zusammensetzung des Amidogemenges aus der australischen Wolle ist dieselbe wie die des aus Eiweiss erhaltenen, und die Prüfung desselben auf seine näheren Bestandtheile bestätigt die Analogie. In der That fand man in dem Rückstande: Caproylleucin, $C_6H_{13}NO_2$, und Caproylleuceïn, $C_6H_{11}NO_2$ 12—15 p. c., Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$ 3,2 p. c., Butyrylleucin, $C_4H_9NO_2$, und Valerylleucin, $C_5H_{11}NO_2$, von denen das erstere in vorwiegender Menge vorhanden war, Propionylleucin, $C_3H_7NO_2$, Butyrylleuceïn, $C_4H_7NO_2$ oder $2(C_4H_7NO_2)$, und Valerylleuceïn, $C_5H_9NO_2$ oder $2(C_5H_9NO_2)$, Glykoproteïn intermediär zwischen den Leucinen und Leuceïnen, $C_8H_{16}N_2O_4$. Vf. konnte ausserdem noch eine syrupförmige Säure von stark saurer Reaction abscheiden, die ein krystallisirtes Silbersalz bildet. Dieselbe geht mit in den Niederschlag von kohlensaurem Baryt über, welchen man erhält, wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit mit Kohlensäure fällt. Das Bariumcarbonat wurde durch Schwefelsäure zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und concentrirt. Die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes führte zu den Formeln $C_{10}H_{16}N_2O_6$, resp. $C_{10}H_{14}Ag_2N_2O_6$. Die Wolle giebt also die gleichen Amidokörper wie das Albumin, dagegen treten Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure in grösseren Mengen auf als in letzterem; Essigsäure und Pyrrol aber bilden sich in nahezu gleichen Mengen. Will man die Spaltung durch eine einzige Gleichung ausdrücken, so muss man der Wolle ebenso wie dem Eiweiss eine Formel von sehr hohem Moleculargewichte geben. Die Wolle besteht nach den bekannten Analysen aus 50,0 C, 7,0 H, 17,7 N, 22,00 und 3,1 S. Daraus leitet sich die Formel $C_{3,295}H_{5,16}N_1O_{1,1}S_{0,009}$ ab. Da 100 Wolle im Maximum 3,2 Tyrosin geben, so muss man ein Moleculargewicht von ungefähr 5500 annehmen, um die Entstehung eines Moleküles (181) Tyrosin zu erklären $\frac{18100}{5500} = 3{,}2$. Multiplicirt man die obige Formel mit 70, so erhält man $C_{230,5}H_{231}N_{70}O_{77}S_6$, und die Zersetzungsgleichung würde folgende sein:

$$C_{230,5}H_{231}N_{70}O_{77}S_6 + 57\,H_2O = 3{,}5\,(C_9H_{11}NO_4) + 5{,}5\,(CO_2) + 21\,NH_3 + 3\,(C_2H_4O_2) + C_4H_9N + C_{208}H_{409}N_{48}O_{103}.$$

Zieht man von der Zusammensetzung des Amidogemenges 1 Mol. Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$, ab, so ist der Rest $C_{199}H_{298}N_{47}O_{100}$ wie beim Eiweiss ein Werth von der Formel $C_n H_{2n}N_2O_4$ mit einem geringen Ueberschusse von Sauerstoff, wo $n = 8{,}46$ ist, während für Albumin $n = 8{,}8$ ist. Die Ausdrücke sind daher für Wolle und Eiweiss homolog u. die Differenz deutet auf einen geringeren Gehalt an Leucin. Um die Vergleichung zu erleichtern, giebt Vf. die Zersetzungsgleichung des Eiweiss, dessen Formel mit einem entsprechenden Factor multiplicirt ist, um die Entstehung von 1 Mol. Tyrosin zu erklären:

$$C_{240}H_{392}N_{65}O_{75}S_2 + 57\,H_2O = 3(C_9H_{11}NO_4) + 3CO_2 + 16\,NH_3 + 4\,C_2H_4O_2 + C_4H_9N + C_{219}H_{431}N_{48}O_{101}.$$ *

Man sieht, dass in beiden Fällen das freie Ammoniak eine Function der drei stickstofffreien Säuren ist, indem jedes Molekül Kohlensäure u. Oxalsäure $2\,NH_3$, und jedes Molekül Essigsäure NH_3 entspricht. Der übrige Stickstoff theilt sich gleichmässig einerseits zwischen den Gliedern $C_n H_{2n+1}NO_2$ und andererseits zwischen den Gliedern $C_n H_{2n-1}NO_2$ und $C_n H_{2n-1}N \left\{\begin{matrix} O_2 \\ O_4 \end{matrix}\right\}$.

Menschliches Haar ergab in Bezug auf den festen Rückstand dieselben Resultate wie Wolle; die Quantitäten der abgeschiedenen stickstofffreien Säuren sind grösser. Ziegenhaar nähert sich in seinem Verhalten dem Fibroin der Seide. (C. r. **86**. 767.)

7. Analytische Chemie.

A. W. Clark, Ueber eine *neue Methode zur Wägung von Niederschlägen.* Um das zeitraubende Trocknen von Niederschlägen, die nicht geglüht werden dürfen, zu umgehen, empfiehlt Vf., dieselben feucht in einem Pyknometer zu wägen, woraus sich dann mit Hülfe

* Diese Gleichungen sollen keine definitiven Constitutionsgleichungen sein, sondern nur dazu dienen, die Versuchsresultate in einer bequemen Weise überblicken zu können.

des spec. Gewichtes des Niederschlages das absolute Gewicht berechnen lässt. Sei w das Gewicht des Wassers, welches das Pyknometer fasst u. a das spec. Gew. des Niederschlages, so würde aw dasjenige Gewicht sein, welches man erhält, wenn das Pyknometer vollständig mit dem Niederschlage gefüllt wäre. Beträgt der Niederschlag nur $\frac{1}{x}$ des Inhaltes, so ist sein absolutes Gewicht $g = \frac{1}{x} aw$, also

$$\frac{1}{x} = \frac{g}{aw} \qquad (1)$$

Die Wassermenge, welche das Pyknometer nun aber ausser dem Niederschlage noch fasst, muss $\frac{x-1}{x} w$ wiegen. Folglich wird, wenn man mit W das Gewicht des gesammten Pyknometerinhaltes (Niederschlag + Wasser) bezeichnet, $W = g + \frac{x-1}{x} w$ sein. Hieraus berechnet sich

$$\frac{1}{x} = \frac{g + w - W}{w} \qquad (2)$$

Durch Vereinigung der Gleichungen 1 und 2 erhält man

$$g = \frac{a(W-w)}{a-1}.$$

Offenbar ist nun aber $W-w$ diejenige Gewichtszunahme, welche der Apparat nach dem Einbringen des Niederschlages zeigt. Bezeichnet man diese mit C, so hat man schliesslich

$$g = \frac{aC}{a-1}.$$

Selbstverständlich ist diese Methode nur dann anzuwenden, wenn das spec. Gew. der betreffenden Niederschläge genau bekannt ist. (Chem. N. **37**. 109.)

Ch. F. Cross, Bemerkung zu vorstehender Notiz. Vf. weist darauf hin, dass die von Clark empfohlene Methode ungenaue Resultate geben muss, weil wir zu wenig über das wahre Volum wissen, welches die Körper im wasserhaltigen Zustande einnehmen und weil dieses Volum überhaupt (wie er an dem Eisenoxydhydrat nachweist) veränderlich ist. Eine andere Fehlerquelle besteht darin, dass die Niederschläge in mehr oder weniger hohem Grade das Vermögen besitzen, Gase durch Adhäsion fest in sich einzuschliessen. (Chem. N. **37**. 116.)

Edw. T. Hardmann, *Anwendung der Sonstadt'schen Lösung zur Trennung der Mineralien behufs der Analyse.* Church hat zuerst in einer kurzen Notiz (English Mechanic **26**. 327) darauf hingewiesen, dass man diese Lösung zur Trennung von Mineralien anwenden könne. Vf. hat dieselbe in der That mit Erfolg zu diesem Zwecke benutzt. Die Lösung wird bekanntlich dadurch hergestellt, dass man abwechselnd Quecksilberjodid und Jodkalium in Wasser einträgt, bis nichts mehr von diesen Salzen aufgelöst wird. Man kann sie auf ein hohes spec. Gew. bringen (nach Church bis auf 3,01), und deshalb sinken verschiedene Mineralien in ihr nicht unter. Vf. hatte einen Basalt zu analysiren, welcher ein anscheinend noch unbekanntes Mineral in kleinen Partikeln eingeschlossen enthielt. Eine mechanische Abscheidung des letzteren war mit ausserordentlicher Schwierigkeit verbunden, und deshalb stellte sich Vf. eine Sonstadt'sche Lösung vom spec. Gew. 2,40 her, zerrieb das Mineral und trieb es durch ein feineres Sieb. Als man das Pulver mit der genannten Lösung mischte, sonderte sich rasch das leichtere Mineral auf der Oberfläche ab. Es wurde abgenommen und sogleich in destillirtem Wasser gewaschen, wobei sich etwas Quecksilberjodid abschied. Dieses liess sich durch ein wenig Jodkalium wieder in Lösung bringen, so dass nach dem Auswaschen keine Spur des Quecksilbersalzes am Mineralpulver haften blieb. Durch ein nochmaliges Eintragen in die Lösung schied sich noch eine geringe Menge der dichteren Mineralbestandtheile ab und man erhielt in kurzer Zeit mehrere Gramm für die Analyse geeignete Substanz. Das Verfahren ist natürlich nur in solchen Fällen anwendbar, wo die zu trennenden Mineralien von der Lösung nicht angegriffen werden. (Chem. News **37**. 108.)

Sonstadt Bemerkung zu der vorstehenden Mittheilung. Vf. weist darauf hin, dass er schon vor mehr als 4 Jahren auf die Anwendbarkeit der nach ihm genannten Lösung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mineralien und zur Unterscheidung und Trennung derselben hingewiesen hat. (Chem. N. **37**. 120.)

W. v. Miller, Ein *neuer Indicator in der Alkalimetrie.* Vf. empfiehlt hierzu das von

O. Witt entdeckte, im Handel mit 00 bezeichnete Tropäolin, welches mit Säuren aus Gelb in Carmoisinroth übergeht und durch Kohlensäure keine Veränderung erleidet. Hierin liegt sein Vorzug vor dem Lackmus begründet, indem man statt der Natronlösung in der Alkalimetrie eine Normallösung von kohlensaurem Natron anwenden kann. Ferner wird die gelbe Fällung des Tropäolins nur durch freie Säuren, nicht durch Metallsalzlösungen, roth gefärbt, so dass man geringe Mengen beigemischter freier Säure dadurch zu erkennen vermag. (Ber. Chem. Ges. **11**. 460.)

K. Vierordt, Zur *quantitativen Spectralanalyse*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 357.)

E. J. Mills, Ueber *Trinkwasseranalysen*. (J. Chem. Soc. **33**. 57; C.-B. 1878. 167.)

Kuleschoff, Ueber die *Hehner'sche Butterprobe*. Vf. bestätigt die Anwendbarkeit derselben, findet aber ebenfalls, dass der Maximalgehalt echter Butter an unlöslichen Fettsäuren von Hehner zu gering angegeben ist. Die von ihm untersuchten Sorten echter Butter enthielten 87,92 und 89,72. (Ber. Chem. Ges. **11**. 514.)

Fr. Kathreiner, Beitrag zur Kenntniss einiger *Gerbstoffbestimmungsmethoden*. (Pol. J. **227**. 481.)

8. Technische Chemie.

Ferd. Hurter, Die *Functionen des Gloverthurmes*. (Pol. J. **227**. 465.)

L. Thompson, Ueber *Ponsaelion und Cyanon*, zwei neue Producte aus dem Leuchtgase. Beim Schütteln einer Lösung von Cyanquecksilber in Aetzkali mit Schwefelkohlenstoff entsteht eine weisse Trübung, die rasch durch Gelb, Braun u. Grau in Schwarz übergeht. Nach 24 stündigem Stehen ist der Niederschlag scharlachroth; ein Ueberschuss von Aetzkali beschleunigt die Umwandlung. Die Substanz, deren Analyse zur empirischen Formel $Hg8_3CH$ führt, wird nur von Königswasser oder Chlor entwickelnden Flüssigkeiten angegriffen. Vf. nennt den neuen Farbstoff Ponsaelion, hergeleitet von Pons Aelii, dem alten Namen von Newcastle on Tyne. Vf. wurde zur obigen Darstellungsweise durch die Beobachtung geleitet, dass beim Durchpassiren von an Schwefelkohlenstoff reichem Leuchtgase durch eine alkalische Lösung von Cyanquecksilber die vorerwähnten Erscheinungen auftreten, und dass diese ganz allein auf Rechnung der Gegenwart des Schwefelkohlenstoffes zu setzen sind. Wird der Niederschlag, so lange er noch weiss ist, gesammelt, gewaschen und getrocknet, so erweist sich derselbe bei selbst gelindem Erwärmen als heftig explosiv. Diese Substanz ist noch nicht analysirt worden, scheint aber ein Gemisch zweier Körper zu sein, von denen einer Schwefel, der andere Cyan enthält. Dem letzteren giebt Vf. den Namen Cyanon. In der Cyanverbindung kann das Quecksilber durch Kupfer ersetzt werden und das Kupfersalz ist ebenso explosiv als das ursprüngliche. Dies dürfte einen Aufschluss über die beim Löthen alter Gasometer so häufig vorkommenden Explosionen geben. (Chem. N. **37**. 95; Ber. Chem. Ges. **11**. 517.)

C. Meinerth, *Gelatinefolien auf beiden Seiten mit Collodion zu überziehen, für den Kohledruck*. Eine reine Glasplatte, 24×18 cm, wird gewachst, mit Rohcollodion überzogen und in Wasser gelegt. Eine Gelatinefolie von 20×15 cm wird in kaltem Wasser eingeweicht. Die collodionirte Platte wird aus dem Wasser genommen und die Folie vorsichtig darauf gelegt, unter Vermeidung von Luftblasen. Man lässt abtropfen, wischt die Rückseite des Glases mit einem Schwamme ab und lässt trocknen. Nach einigen Minuten sieht man nach, ob sich Wassertropfen an der Gelatine ansetzen; diese entfernt man durch Aufsaugen mit einem gerissenen Stück Fliesspapier. Sollte man finden, dass beim Trocknen die Folie sich ablösen will, so schabt man um dieselbe herum etwas Collodion vom Glase ab und klebt die Gelatine rundum mit Streifen Gummipapier fest. Die ganz trockne Folie übergiesst man mit Collodion, nach dem Trocknen noch einmal. Dann schneidet man die Ränder der Folie durch; sie lässt sich vom Glase abziehen und wird fehlerlos sein. (Phot. Arch. **19**. 72.)

C. Häusermann, Zur Kenntniss der *amerikanischen Benzine*. (Poll. J. **227**. 477.)

L. Wiegand, *Herstellung der Cellulose*. (Pol. J. **227**. 463.)

H. Borchardt, Der *Leopoldshaller Salzbergbau mit besonderer Berücksichtigung der Ventilation und der Anwendung comprimirter Luft*. (B.- u. H.-Ztg. **37**. 113.)

W. von Schwarz, *Loth für Gold auf Aluminiumbronze*. Hierzu lässt sich besonders für kleinere Gegenstände folgende Legirung anwenden: 8 Thle. Kupfer, 12 Thle. Aluminium und 80 Thle. Zink. Das Einschmelzen muss in der hier angegebenen Reihenfolge geschehen. Für grössere Sachen nimmt man 4 Thle. Kupfer, 6 Thle. Aluminium und 90 Thle. Zink. (Pol. Notizbl. **33**. 96.)

Ueber die Geschwindigkeit der Moleküle,

von

Fr. Wächter.

R. Clausius hat in seiner allbekannten Abhandlung „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen" (Pogg. Ann. Märzheft 1857. **100.** 353) die Geschwindigkeit der Gasmoleküle berechnet.

Er fand für die Luftmoleküle die mittlere Geschwindigkeit $u = 485$ m.

Zur Berechnung der Geschwindigkeit der Moleküle anderer Gasarten dient die Formel:

$$u = 485 \text{ m} \sqrt{\frac{T}{273\,\varrho}}$$

worin T die absolute Temperatur und ϱ das spec. Gewicht des betreffenden Gases auf Luft = 1 bezogen bedeutet. Es ergeben sich folgende, für 0° C. geltende Zahlen: Sauerstoff 461 m, Stickstoff 492 m, Wasserstoff 1844 m, Wassergas 614 m.

Die obige Formel wurde von Clausius mit Anwendung von Differential- u. Integralrechnung gefunden.

Pfaundler (Wien. Sitzungsber. 1871. 2. Abth. **63.** 159; Pogg. Ann. **144.** 428) zeigte, dass man zu demselben Resultate auch mit Hülfe elementarer Mathematik gelangen könne. Im Gegensatze zu dem rein theoretischen Wege, welchen die genannten beiden Forscher zur Berechnung dieser Zahlen einschlugen, lassen sich dieselben auch auf einfache empirische Weise sehr annähernd finden, und kann damit die Theorie gleichsam einer Controle durch das Experiment unterworfen werden. Zu dem Zwecke muss vorläufig die Annahme gemacht werden, dass die spec. Wärme des Eises, welche von Bunsen zwischen —20 und 0° zu 0,91674 bestimmt worden ist, dass diese spec. Wärme zugleich die mittlere zwischen —273 und 0° sei. Diese Annahme ist wohl eine Ungenauigkeit, aber durchaus keine Hypothese.

Hieraus ergiebt sich sofort Folgendes:

1 kg Eis braucht zu seiner Erwärmung von —273 bis 0°	250,27 Cal.	Bunsen
1 kg Eis braucht zu seiner Schmelzung . .	79,25 „	de la Provostaye u. Desains
1 kg Wasser braucht zur Erwärmung v. 0 bis 100°	100,50 „	Regnault
1 kg Wasser braucht zu seiner Verdampfung	536,50 „	„
Summe	966,52 Cal.	

In einem Kilo Wasserdampf von 100° C. ist somit eine Arbeitsmenge von 966,52 Cal. enthalten. Rechnet man dies in Kilogrammeter um, indem man mit dem mechanischen Aequivalent der Wärme = 424 multiplicirt, so ergiebt sich die Zahl 409804,48 kgm.

Es ist nun in Bezug auf die Grösse der Arbeit gewiss ganz gleichgültig, ob ein Kilo Wasser sich als Ganzes in einer gewissen Richtung und mit einer bestimmten Geschwindigkeit fortbewegt, oder ob jedes einzelne Molekül für sich in irgend welcher Richtung mit der gleichen Geschwindigkeit sich bewegt.

Da nun die obige Arbeitsgrösse auf 1 kg, also die Masseneinheit bezogen u. in Kilogrammmetern ausgedrückt wurde, so ist die Zahl 409804,48 geradezu das Quadrat der Geschwindigkeit der Wassergasmoleküle bei 100° C., und somit die Geschwindigkeit u selbst:

$$u = \sqrt{409804{,}48} = 640{,}1 \text{ m}.$$

Diese Zahl 640,1 m ist aber mit der nach CLAUSIUS berechneten 614 m nicht sofort vergleichbar, da die Zahl nach CL. sich auf 0° bezieht, während die andere für 100° gilt. Es lässt sich aber leicht nach obiger Formel die Clausius'sche Zahl für 100° finden, indem $T = 373°$ gesetzt wird; sie ergiebt sich zu 718,8 m; es stellt sich also eine Differenz von 78,7 m heraus.

Wir wollen nun untersuchen, wodurch diese Differenz hervorgerufen sein kann?

Es muss daran erinnert werden, dass die Clausius'sche Zahl 485 m bei 0° nicht die gesammte, in einem bestimmten Luftquantum enthaltene lebendige Kraft ausdrückt, sondern nur die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung. Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle plus der Bewegungsgrösse der Bestandtheile derselben, also die Gesammtsumme der in einer bestimmten Gasmasse enthaltenen lebendigen Kraft, welche man vielleicht einfach als die lebendige Kraft der Atome bezeichnen kann, müsste demnach noch grösser ausfallen, also eine grössere Differenz ergeben.

Das Nächstliegende ist daher, sich davon zu überzeugen, ob die Clausius'sche Formel überhaupt, in der Art wie hier angewendet, direct numerisch richtige Werthe angiebt. Eine Vergleichung der empirisch gefundenen Wärmemengen, welche zur Temperaturerhöhung der Gase erforderlich sind, mit den theoretisch berechneten Werthen giebt darüber den sichersten Aufschluss.

Nach der Claussius'schen Formel ergiebt sich die Geschwindigkeit der Moleküle des Wasserstoffgases bei 0°C. ($T = 273°$) und $\varrho = 0{,}0691$ nach REGNAULT zu:

$$u_0 = 1844 \text{ m}$$
$$\text{für 100 C. } u_{100} = 2153 \text{ m.}$$

Die Quadrate von u_0 und u_{100} drücken aber, wie wir dies beim Wasser bestätigt gefunden, aus, wie viele Kilogramm-Meter ein Kilo Wasserstoffgas bei 0°, resp. bei 100° als Arbeitswerth repräsentirt:

$$u^2_{100} = 4635409 \text{ kgm}$$
$$u^2_0 = 3400336 \text{ „}$$
$$u^2_{100} - u^2_0 = 1235073 \text{ kgm.}$$

Die Differenz $u^2_{100} - u^2_0$ bezeichnet diejenige Arbeitsgrösse, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasserstoffgas von 0 bis 100° bei constantem Drucke zu erwärmen, in Kilogramm-Metern gemessen, somit:

$$1235073 : 424 = 2912{,}9 \text{ Cal.}$$

Daraus ergiebt sich die spec. Wärme des Wasserstoffgases bei constantem Drucke theoretisch zu 29,129 (Wasser = 1). Experimentell wurde von REGNAULT 3,409 gefunden.

Nachstehend ist dieselbe Rechnung noch auf einige andere Gase angewendet:

	Specifische Wärme		
	W_I theoretisch	W_{II} beobachtet	W_I/W_{II}
Stickstoff	2,081	0,2438	8,535
Kohlenoxyd	2,081	0,2450	8,494
Sauerstoff	1,839	0,2175	8,363
Schwefelwasserstoff	1,712	0,2432	7,039
Ammoniak	3,482	0,5084	6,848
Chlor	0,821	0,1209	6,786
Brom	0,364	0,0555	6,556
Sumpfgas	3,406	0,5929	6,139
Kohlensäure	1,323	0,2169	6,104
Schweflige Säure	0,909	0,1544	5,887.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass die spec. Wärme, nach der Clausius'schen Formel berechnet, stets zu gross gefunden wird; im Mittel 8,487 mal zu gross. Dieser Mittelwerth gilt aber nur für absolute oder ideelle Gase; er ist, wie ersichtlich, für die meisten Gase in Wirklichkeit geringer, wovon noch später gesprochen werden soll.

Immerhin ist aber durch obige Angaben constatirt, dass der Ausdruck $\sqrt{\frac{T}{273\varrho}}$ in der Clausius'schen Formel zu grosse Werthe für die Beschleunigung der molecularen Bewegung durch erhöhte Temperatur bedingt. Es ist jedoch nicht schwer, den Ausdruck derartig umzuformen, dass damit direct die Geschwindigkeit der Moleküle, in Metern ausgedrückt, für verschiedene Temperaturen erhalten werden kann.

Die lebendige Kraft der Moleküle verschiedener Gasarten ist bei der nämlichen Temperatur bekanntlich gleich gross:

$$MU^2 = mu^2.$$

Die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur muss aber, damit dies stattfinden kann, umgekehrt proportional sein der Quadratwurzel aus der Masse oder dem Gewichte des Moleküls:

$$dU : du = \sqrt{m} : \sqrt{M}.$$

Verbinden wir diese beiden Verhältnisse, so ergiebt sich zur Berechnung von $u+du$, welches wir als u_t bezeichnen wollen:

$$(1)\quad u_t = \sqrt{\frac{MU^2}{m}} + \frac{t\,dU\sqrt{M}}{\sqrt{m}}.$$

Zur Berechnung von dU dient die Angabe, dass 1 kg Luft zur Erhöhung seiner Temperatur um einen Grad 0,23741 Cal. bedarf; es ergiebt sich dU für Luft 0,1128 für einen Grad.

Bequemer für die Rechnung ist es aber, an Stelle der Luftmoleküle die Geschwindigkeit der Wasserstoffgasmoleküle bei 0° in die Formel einzuführen. In diesem Falle ist $M = 1$, m bezeichnet das Moleculargewicht, t die Temperatur in Celsiusgraden, U ist nach Clausius 1842,52 m und dU ergiebt sich aus der spec. Wärme 3,409 für einen Grad zu 0,383; somit erhält man:

$$(2)\quad u_t = \frac{1842{,}52\,\text{m} + t.0{,}383}{\sqrt{m}}.$$

Mit Hülfe dieser Formel können wir nun nochmals die Geschwindigkeit der Wassergasmoleküle theoretisch berechnen, indem $m = 9$ und $t = 100°$ gesetzt wird. Es ergiebt sich jetzt $u_{100} = 626{,}94$ m; verglichen mit der empirisch gefundenen Zahl 640,1 stellt sich diesmal eine Differenz von —13,16 m im entgegengesetzten Sinne heraus.

Dieser Fehler muss aber nun in der empirisch gefundenen Zahl 640,1 m liegen. Es wurde nämlich vorausgesetzt, dass die mittlere spec. Wärme des Eises zwischen —273 und 0° identisch sei mit derjenigen, welche von Bunsen zwischen —20 und 0° zu 0,91674 bestimmt worden ist. Bekanntlich gilt aber als allgemeine Regel, dass die spec. Wärme mit abnehmender Temperatur kleiner wird.

Es handelt sich daher jetzt darum, die mittlere spec. Wärme des Eises zwischen —273 und 0°C. zu finden.

Auch dieses kann mit hinreichender Annäherung auf Grund des schon oben angewendeten Satzes geschehen, welchem folgende Form gegeben werden kann:

„Die wahren Wärmecapacitäten gleicher Gewichte verschiedener Substanzen verhalten sich wie die Quadrate der mittleren Geschwindigkeiten der Atome."

Dieser Satz bedarf keines Beweises, sondern ergiebt sich direct aus der Annahme, dass die Wärme nichts Anderes sei, als die Bewegung oder die lebendige Kraft der kleinsten Theilchen. Bezeichnet man mit w und w_1 die wahren Wärmecapacitäten zweier Substanzen, so verhalten sich dieselben wie die lebendigen Kräfte, also:

$$w : w_1 = m u^2 : m_1 u_1^2.$$

Ist nun $m = m_1$, d. h. nimmt man gleiche Gewichte der verschiedenen Substanzen, so muss $w : w_1$ sich verhalten wie $u^2 : u_1^2$. Dieser Satz lässt sich natürlich in gleicher Weise auf Gase, wie auf Flüssigkeiten und feste Körper anwenden.

Es soll dies sogleich an speciellen Fällen nachgewiesen werden. Die specifische Wärme des Platins zwischen 0^0 und 100^0 ist $= 0{,}0319$. Der Fehler, welchen man begeht, indem man diese spec. Wärme vorläufig auch als die mittlere zwischen -273 und 0^0 betrachtet, ist nicht gross und wird überdies später berichtigt werden; aus dieser Annahme ergiebt sich, dass 1 kg Platin zu seiner Erwärmung von -273 bis 0^0 C. 8,7085 Cal. bedarf, oder in Kilogramm-Metern ausgedrückt $8{,}7085 \times 424 = 3692{,}4$ kgm. Diese Zahl ist nach obigem Satze das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit der Atome des Platins bei 0^0; somit die Geschwindigkeit $u = 60{,}7$ m.

Dieselbe Rechnung kann auch auf andere Körper angewendet werden; für Palladium (spec. Wärme $= 0{,}0593$) findet man die Geschwindigkeit $u = 82{,}9$ m; für Eisen (spec. Wärme $= 0{,}112$) $u = 113{,}8$ m; für Silber (spec. Wärme 0,0559) $u = 80{,}4$.

Es verhalten sich aber andererseits bei gleicher Temperatur die Quadrate der Geschwindigkeiten der Atome umgekehrt, wie die Massen derselben; oder die Geschwindigkeiten selbst wie die Quadratwurzeln aus der Masse; also nach obiger Voraussetzung wie die Quadratwurzeln aus den Atomgewichten, somit:

$$u_1 = \sqrt{\frac{m u_2}{m_1}}.$$

Auf diese Art kann man z. B. aus der Geschwindigkeit der Palladiumatome $u = 82{,}9$ m, aus dem Atomgewichte des Palladiums $m = 106{,}5$ und dem Atomgewichte des Platins $m_1 = 197{,}4$ die Geschwindigkeit der Platinatome berechnen; man findet $u_1 = 60{,}8$ m; aus der spec. Wärme des Platins ergab sich $u_1 = 60{,}7$ m. Für Eisen $u = 113{,}8$ m und $m = 56$ eingesetzt findet man die Geschwindigkeit der Platinatome $u_1 = 60{,}4$ m; für $u = 80{,}4$ und $m = 108$ bei Silber, ergiebt sich die Geschwindigkeit der Platinatome $u_1 = 59{,}6$ m etc.

Durch die Ausführung dieser Beispiele ist dargethan, dass man zur möglichst annähernden Bestimmung der mittleren spec. Wärme des Eises zwischen -273 und 0^0 dieselbe ableiten kann aus der spec. Wärme eines solchen Metalles, dessen spec. Wärme bei den bekannten Temperaturen die geringsten Veränderlichkeiten zeigt; als ein solches kann Platin bezeichnet werden.

Aus der Geschwindigkeit der Platinatome bei 0^0 $u_1 = 60{,}7$ m, dem Gewichte derselben $m_1 = 197{,}4$ und aus dem Moleculargewichte des Wassers ergiebt sich die Geschwindigkeit der Eismoleküle bei 0^0 $u = 284{,}5$ m.

u^2 dividirt durch 424 giebt aber die Anzahl Calorien an, welche 1 k Eis bis zu seiner Erwärmung von -273 bis 0^0 bedarf; man findet 191,06 Cal., also die mittlere spec. Wärme 0,700. Die gesammte, in einem Kilo Wasserdampf von 100^0 enthaltene Wärmemenge beträgt daher nicht 966,52 Cal. (wie S. 345 angenommen wurde), sondern annähernd 907,31 Cal. Hieraus folgt aber, dass die Geschwindigkeit der Wassergasmoleküle bei 100^0 620,2 m beträgt; die theoretisch nach Clausius berechnete Zahl ist aber 626,94 m und die Differenz dieser beiden Werthe ist so gering, dass dieselbe innerhalb der hier unvermeidlichen Fehler der Beobachtung liegt.

Vf. glaubt somit an der Hand empirisch gefundener Thatsachen die Richtigkeit der von Cl. berechneten Geschwindigkeit der Luftmolektüle nachgewiesen zu haben.

Auf Grund dieser Erkenntniss u. nach Maassgabe anderer bereits experimentell eruirter Wärmeconstanten verschiedener Substanzen lässt sich aber nun die spec. Wärme in festem oder flüssigem Zustande, die Schmelz- und Verdampfungswärme theoretisch voraus berechnen.

Es folgen einige derartige Beispiele.

Für Quecksilber wurden folgende Wärmeconstanten gefunden:

1.	Spec. Wärme im festen Zustande zwischen —78 und —40°	0,0247 Regnault
2.	Schmelzpunkt	—39° C.
3.	Spec. Wärme im flüssigen Zustande	0,0332 Kopp
4.	Schmelzwärme	2,82 Cal. Person
5.	Siedepunkt	360° C.

Es ist unbekannt die Verdampfungswärme.

Aus Formel (2) ergiebt sich die Geschwindigkeit der Quecksilberatome für $t = 360^0$ und $m = 100$:

$$u_{360} = 198{,}04 \text{ m}.$$

Das Quadrat von u dividirt durch 424 giebt aber die gesammte Arbeitsgrösse an, welche in einem Kilo Quecksilberdampfe bei 360° enthalten ist; man findet 92,50 Cal. Aus den angeführten Beobachtungen stellt sich aber Folgendes heraus:

1 kg Quecksilber braucht zu seiner Erwärmung v.	—273 bis —39°	5,78 Cal.
1 „ „ „	Schmelzung	2,82 „
1 „ „ „	Erwärmung von —39 bis	360° 13,29 „
	Summe	21,89 Cal.

Subtrahirt man 21,89 von 92,50, so ergiebt sich annähernd die Verdampfungswärme des Quecksilbers zu 70,61 Calorien.

Für Brom sind folgende Wärmeconstanten gefunden worden:

1.	Spec. Wärme in festem Zustande zwischen —78 und —20° C.	0,0843 Regnault
2.	Schmelzpunkt	—20° Serullas
3.	Spec. Wärme in flüssigem Zustande (10 bis 48°)	0,1109 Regnault
4.	Siedepunkt	48° Balard
5.	Verdampfungswärme	45,63 Cal.* Regnault.

Zu suchen die Schmelzwärme?

Nach Formel (2) ergiebt sich für $t = 48^0$, $m = 80$:

$$u_{48} = 208{,}1 \text{ m}.$$

Somit die Gesammtwärme in einem Kilo Bromdampf von 48° 43288,96 kgm : 424 = 102,09 Calorien.

Aus den Beobachtungsdaten folgt aber:

1 kg Brom braucht zu seiner Erwärmung	von —273 bis —20°	21,33 Cal.
1 „ „ „	„ von — 20 bis	48° 7,54 „
1 „ „ „	Verdampfung	45,63 „
	Summe	74,50 Cal.

Subtrahirt man 74,50 von 102,09, so ergiebt sich annähernd die Schmelzwärme des Broms zu 27,59 Cal.

*Die Zahl erscheint unsicher, weil keine Temperaturangabe dabei ist.

Schliesslich sei das Jod betrachtet. Die beobachteten Wärmeconstanten desselben sind:

1. Spec. Wärme im festen Zustande 0,0541 Regnault
2. Schmelzpnnkt . . . . 114° Gay-Lussac
3. Schmelzwärme . . . . 11,7 Cal. Person
4. Siedepunkt . . . . 180° Gay-Lussac
5. Verdampfungswärme . . . 23,95 Cal. J. A. Favre u. Silbermann.

Aus Formel (2) für $t = 180^0$ und $m = 127$ folgt aber:

$$u_{180} = 169{,}6 \text{ m.}$$

Somit die Gesammtwärme, welche in einem Kilo Joddampf bei 180° enthalten ist: 28764,16 kgm : 424 = 67,83 Calorien.

Aus den Beobachtungsdaten folgt aber:

1 kg Jod braucht zu seiner Erwärmung von —273 bis 114°		20,94 Cal.
1 „ „ „	Schmelzung	11,70 „
1 „ „ „	Verdampfung	23,95 „
	Summe	56,59 Cal.

Subtrahirt man 56,59 von 67,83, so folgt daraus, dass 1 kg Jod zu seiner Erwärmung vom Schmelzpunkte bis zum Siedepunkte, also von 114 bis 180° C. eine Wärmemenge von 11,24 Calorien bedarf; daraus findet man die mittlere spec. Wärme des flüssigen Jods zu 0,170.

Es sind somit bei Zugrundelegung der Formel (2), resp. mit Hülfe der von Cl. berechneten Geschwindigkeit der Luftmoleküle bei 0° C. ($u = 485$ m.) folgende „theoretische" Wärmeconstanten gefunden:

1. Verdampfungswärme des Quecksilbers . . . . 70,61 Cal.
2. Schmelzwärme des Broms . . . . . 27,59 „
3. Mittlere spec. Wärme des flüssigen Jods . . . . 0,170.

Bringt man noch die Correcturen an, welche dadurch nöthig werden, dass die mittleren spec. Wärmen zwischen —273 und 0° nicht direct identisch sind mit den beobachteten, so erhält man:

1. Verdampfungswärme des Quecksilbers . . . . 68,23 Cal.
2. Schmelzwärme des Broms . . . . . 26,23 „
3. Mittlere spec. Wärme des flüssigen Jods . . . . 0,165.

Wenn sich ein Physiker zur Bestimmung dieser Grössen finden würde, so wäre damit ein Prüfstein für die Richtigkeit unserer Theorie, resp. der von Cl. berechneten Geschwindigkeit der Gasmoleküle gewonnen.

Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes ist einer späteren Arbeit vorbehalten, woselbst dann auch die specifischen Wärmen der Gase besprochen werden sollen. (Ann. Chem. **191**. 309.)

Kleine Mittheilungen.

Selbstentzündung des Wasserstoffes an der Luft durch fein vertheiltes Zink, nach P. W. Hofmann. In der chemischen Fabrik Ludwigshafen haben beim Auflösen grösserer Quantitäten von Zink in Salzsäure zur Herstellung von Chlorzink öfters Explosionen stattgefunden, ohne dass die Luft des Arbeitsraumes mit Feuer in Berührung gekommen wäre. Man überzeugte sich später, dass die Entzündung in der That von selbst eintrat. Vf. erklärt dieselbe folgendermaassen. Das in Strömen entwickelte Wasserstoffgas hebt das durch Einwirkung der Säure sehr porös gewordene Zink über die Oberfläche der Flüssigkeit, woselbst das fein vertheilte Zink, mit Luft und Wasserstoff in Berührung, ähnlich wie Platinschwamm die Entzündung des Gasgemenges bewirkt. Dieselbe Erscheinung wurde bereits vor Jahren in der chem. Fabrik von E. Schering in Berlin beobachtet, woselbst ebenfalls grosse Quantitäten Chlorzink auf dem angegebenen Wege dargestellt werden, ohne dass man damals eine genügende Erklärung dafür fand. Es erscheint demnach gerathen, die Auflösung grösserer Mengen Zink in verdünnten Säuren in offenen Gefässen, nicht in geschlossenen Räumen vorzunehmen, um die Wirkungen einer etwaigen Explosion abzuschwächen. In der letztgenannten Fabrik wird die Operation unter einem guten Abzuge vorgenommen und das betr. Lösungsgefäss im Falle einer Entzündung mit einem eisernen Deckel bedeckt und so die Flamme gelöscht. Nach dem Vf. lässt sich die geschilderte Erscheinung beliebig hervorrufen, wenn man mehrere Kilogramm Zinkstaub (der, im Wesentlichen aus fein vertheiltem Zink bestehend, sich bekanntlich in grösseren Quantitäten schon mit Wasser entzünden kann) in einer Schale mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Zinkstaub wird durch das heftig sich entwickelnde Wasserstoffgas über die Flüssigkeit gehoben und es erfolgt alsbald die Entzündung. (Ind.-Bl. 15. 105.)

Benzoësäure in der Wollwäsche, nach A. Taylor. Bekanntlich hat man in den Waschwässern der Schafwolle eine grosse Menge Kalisalze sowie in dem Wollschweisse Cholesterin und Isocholesterin nachgewiesen. Vf. hat jetzt gefunden, dass auch Benzoësäure in irgend einer Verbindung darin ist. Er destillirte die zuvor concentrirte Wollwäsche, den Wollschweiss, mit Petroleum in gespanntem Dampfe. Von dem Destillate wurde das Petroleum wieder abgetrieben; der Rückstand, mit Salzsäure durch gespannte Dämpfe erhitzt, setzte beim Erkalten eine Menge nadelförmiger Krystalle ab, die sich wie Benzoësäure verhielten. Eine Tonne Wollschweiss lieferte etwa 3 Pfund Benzoësäure. (Pharm. J. and Transact.; Arch. Pharm. [3] 12. 181.)

Ueber festes Wasser; von Fr. Guthrie. Will man die Wärmemenge messen, welche erforderlich ist, um eine Mischung von Eis und einem in Wasser löslichen Salze auf die Lufttemperatur zu bringen, so genügt es, die specifische und latente Wärme vom Wasser und vom Salze und die Wärmemenge, welche beim Auflösen des Salzes in Wasser gebunden oder frei wird, zu kennen. Um aber die Wärmespannung, d. h. die Temperatur zu bestimmen, kommt noch ein Element, nämlich die Zeitdauer dazu. Es muss ja die Temperaturerniedrigung der Zeitdauer umgekehrt proportional sein. Es ist nicht nur die Löslichkeit des Salzes und dessen Diffusionscoefficient, welche die Zeitdauer bestimmen; sie wird vielmehr von dem Vorhandensein gewisser Hydrate beherrscht. Kühlt man eine sehr verdünnte Lösung von Salpeter ab, so scheidet sich bei fortwährender Temperaturerniedrigung reines Eis aus, bis endlich die Lösung eine 11,2proc. wird, wobei die Temperatur —2,6° beträgt. Alsdann hört das Sinken der Temperatur auf und Wasser und Salz erstarren zusammen bei constanter Temperatur und constantem Verhältnisse. Kühlt man eine um 0° C. gesättigte Lösung von Salpeter ab, so scheidet sich das wasserfreie Salz ab, wobei eine fortwährende Verdünnung der Lösung und ein Sinken der Temperatur stattfindet, bis dieselbe Temperatur und dieselbe Zusammensetzung wie vorhin erreicht ist. Alsdann erstarrt das Ganze wie im vorigen Falle. Alle in Wasser löslichen Salze verhalten sich in ähnlicher Weise. Die soeben beschriebenen Verbindungen von Wasser und Salz werden „Kryohydrate" genannt. Es folgt 1. dass die Temperatur einer Kältemischung nie unter die Erstarrungstemperatur des entsprechenden Kryohydrates sinken kann und 2. dass der flüssige Theil einer Kältemischung das Kryohydrat selbst im geschmolzenen Zustande ist. Die Kryohydrate sind krystallinische, undurchsichtige Körper. Es existiren, namentlich bei Natronsalzen, auch Unterkryohydrate. Alkohol, Aethyläther, Weinsäure, Glycerin etc. bilden ebenfalls Kryohydrate. Unter ähnlichen Umständen vereinigen sich gewisse feste organische Körper mit Eisessig und Benzol etc. Colloide Substanzen sind unfähig, Kryohydrate zu bilden. Sie verursachen auch keine Erniedrigung der Temperaturen, wenn sie mit Eis gemischt werden. Wässerige Lösungen von Colloiden kochen unter 100° C., obgleich ihre Dampfspannung bei Lufttemperaturen dieselbe ist wie die vom Wasser.

Pfaundler knüpft hieran folgende Bemerkungen. Er sei in der Lage die mitgetheilten Thatsachen zu bestätigen, mit Ausnahme etwa der Minimaltemperatur der Eischlorkaliummischung, welche er bedeutend niedriger gefunden. Dagegen habe er gegen die theoretische Erklärung der Kryohydrate Bedenken. Er halte dieselben nicht für eigentliche chemische Verbindungen, sondern für Gemische, welche unter so eigenthümlichen Bedingungen sich bilden, dass sie constante Zusammensetzung, constanten Schmelzpunkt, sogar auch krystallische Anordnung zeigen, wie sie sonst nur bei chemischen Verbindungen vorkommen. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 132.)

Verhalten phosphorhaltigen Roheisens beim Puddeln, nach A. von Kerpely. In letzter Zeit bildet das Verhalten des phosphorhaltigen Roheisens beim Puddeln, mit Rücksicht auf die Verwendbarkeit solchen Roheisens beim Bessemerfrischen, ein so beliebtes Thema deutscher und englischer Hüttenleute, dass der folgende Beitrag zu den bezüglichen Erfahrungen und Versuchen nicht minder zeitgemäss erscheint. Ein grösseres ungarisches Raffinirwerk war neuerdings auf die Verwendung verschiedener oberungarischer Roheisensorten angewiesen und hatte der Betriebschef jenes Werkes wegen des bekannten grösseren Phosphorgehaltes einiger dieser Roheisensorten nicht geringe Bedenken, die er dem Vf. gegenüber äusserte. Dieser erklärte sich gern bereit, die betreffenden Roheisensorten sowohl, als daraus erhaltene Fabrikate zu untersuchen und erzielte durch die Untersuchung das folgende, ebenso befriedigende als interessante Ergebniss.

Die zum Verfrischen verwendeten Roheisensorten enthielten:

	Phosphor	Kupfer	Schwefel	Silicium	Mangan
Graues Roheisen Nr. 1	0,2484	0,033	0,085	1,420	0,010
„ „ „ 2	0,5200	0,106	0,082	2,020	0,040
„ „ „ 3	0,5970	0,130	0,041	1,006	0,046
Weis. luckiges Rohe. „ 4	0,0450	0,099	0,171	1,374	0,061
Dasselb. weiss strahl. „ 5	0,0500	0,043	0,113	1,499	2,758

Man gattirte sowohl für Feinkorn- als für Sehneneisen im Doppelpuddelofen:

400 Pfd. Nr. 4 und Nr. 5
300 „ „ 1
100 „ „ 3 und
100 „ „ 2
} entsprechend 0,229 p. c. Phosphor

und erhielt Feinkorneisen mit 0,0265 und Sehneneisen mit 0,0465 p. c. Phosphorgehalt. Im ersten Falle sind sonach 88,4, im zweiten Falle 79,7 p. c. Phosphorgehalt verschlackt worden, was mit den von Bell in England gefundenen Resultaten ziemlich genau übereinstimmt. Verhältnissmässig niedrige Temperatur ist sonach, wie auch Bell nachgewiesen hat, der Entfernung des Phosphors beim Frischen günstig. In unserem Falle beträgt die Differenz des unter denselben Verhältnissen aber bei niedrigerer Temperatur erzeugten Feinkorneisens nahezu 9 p. c. (Oesterr. Ztschr. **26**. 66.)

Technische Notizen.

Zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen, von D. B. Heuritt. Die Rückstände werden mit Kieselsäure gemischt und in einem Ofen im Luftstrome erhitzt. Es bilden sich schweflige und Schwefelsäure neben Calciumsilicat. (Engl. Pat. Nr. 697 vom 20. Febr. 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 351.)

Verbesserungen in der Befestigung von Milchglasscalen an Thermometern, von R. Fuess. Das untere Ende der Scala hat eine feste unveränderliche Unterlage. Im unteren und oberen Theile des Umhüllungsrohres sind kleine Glasbecher eingeschmolzen, deren Ränder Einschnitte zur Aufnahme der Scala haben. Zwischen Scala und oberem Becher befindet sich ein federndes Metallblättchen, welches die Scala stets nach unten drückt, ohne sie jedoch in Ausdehnung zu behindern. Die Capillarröhre geht durch die hohlen Becher frei hindurch, erhält aber einige Führungen durch Schlingen von haarfeinem Platindrahte, die durch kleine Bohrungen der Milchglasplatte hindurchgezogen sind. So ist die Capillarröhre in unveränderliche Beziehung zur Scala gebracht, und beide, sowie die Umhüllungsröhre können sich unabhängig von einander ausdehnen. (D. Pat. 389 v. 2. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 424.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 23. **Chemisches Central-Blatt.** 5. Juni 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Reinigung der Städte und die Verunreinigung der Flüsse, von Ferd. Fischer. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Em. Schöne, Ueber das *atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd*. 2. Mitth. (vergl. 1875. 49). Jahresperiode und Windrosen für das im Regen und Schnee niederfallende Wasserstoffsuperoxyd. — 3. Mitth.: Jahresperiode und Tagesperiode des Gehaltes der Luft an Wasserstoffsuperoxyddampf. (Ber. Chem. Ges. **11**. 482. 561.)

V. Merz, Versuche, *Thonerde in Platin- und anderen Tiegeln zu schmelzen*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 518.)

de Clermont und **Frommel**, Ueber die *Dissociation der Sulphide*. Die Hydrate der metallischen Sulphide erleiden in siedendem Wasser u. auch schon bei Temperaturen unter 100° eine Dissociation, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und ein Metalloxyd bildet. Dies gilt für die meisten Sulphide, mit Ausnahme von denen des Kupfers, Wismuths und Quecksilbers. Ein allgemeines Gesetz für diese Reaction konnte noch nicht aufgefunden werden, da die Reaction keine einfache ist. Arsentrisulphid dissociirt sich beim Sieden in Schwefelwasserstoff und arsenige Säure. Hierauf gründen die Vff. eine neue Methode zur Bestimmung des Arsens bei Gegenwart anderer Metalle. Das Gemenge von Sulphiden, wie es bei der Analyse erhalten wird, wird in Wasser suspendirt und zum Sieden erhitzt. Die Dissociation des Schwefelarsens geht sehr rasch von Statten, indem z. B. für eine Menge von 5—6 cg des Sulphidgemenges ein 20—25 Minuten lang fortgesetztes Sieden ausreicht. Alle übrigen Sulphide mit Ausnahme des Arsens geben unlösliche Oxyde, welche man deshalb leicht von der löslichen arsenigen Säure trennen kann, die dann in gewöhnlicher Weise bestimmt wird. Dasselbe Verfahren eignet sich auch für die Trennung und Bestimmung der Arsensäure. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 290.)

Berthelot, Ueber die *specifische Wärme u. die Schmelzungswärme des Galliums*. Das Gallium schmilzt nach Boisbaudran bei 30°, lässt sich aber im Zusande der Ueberschmelzung bis beinahe auf 0° abkühlen. Zwei Versuche, der eine zwischen 119 und 13°, der andere zwischen 106 und 12,5° ausgeführt, ergaben die spec. Wärme des flüssigen Metalles gleich 0,0802; die des festen Metalles, zwischen 23 und 12° bestimmt, wurde gleich 0,079 gefunden. Dagegen ergaben zwei Versuche, die zwischen 28 und 30° ausgeführt wurden, wobei man also das Metall bis nahe an seinen Schmelzpunkt erhitzte, die ganz abnormen Werthe 0,275 und 0,352. Hierbei wurde beobachtet, dass sich die einzelnen Stücke des Metalles in Folge beginnender Schmelzung zusammengeschweisst hatten; die letztgenannten Werthe enthalten daher einen Theil der Schmelzungswärme. Die Schmelzungswärme lässt sich leicht bestimmen, indem man in das überschmolzene Metall einige Krystalle bringt, worauf sofort die Erstarrung der ganzen Masse eintritt. Bei 13° wurden gefunden + 19,14 und + 19,08; im Mittel +19,11 Cal. Die Zahl bleibt nahezu dieselbe für jede Temperatur zwischen 30 und 0° wegen der beinahe gleichen spec. Wärme des flüssigen und festen Metalles. Auf das Atomgewicht 69,9 bezogen erhält man 1,33 Cal. Die Thatsache, dass das geschmolzene Gallium fast dieselbe spec. Wärme hat wie das feste, findet sich auch bei anderen Metallen: Für festes Quecksilber ist sie zwischen —40 und —78° 0,0319 u. zwischen

0 und 100° 0,0333; für geschmolzenes Blei, zwischen 350 und 400°, übersteigt sie nach Person nur um $^1/_5$ die des festen Metalles bei gewöhnlicher Temperatur (0,040 und 0,032). Aehnlich verhalten sich Zinn (0,056 bei gewöhnlicher Temperatur und 0,063 bei 300°) und Wismuth (0,031 in der Kälte und 0,036 bei 320°). Die geringen Abweichungen sind auf Rechnung der Thatsache zu schieben, dass die specifischen Wärmen mit der Temperatur zunehmen. Man kann deshalb annehmen, dass die spec. Wärmen aller dieser Metalle für den festen und flüssigen Zustand, wenn sie bei gleicher Temperatur genommen werden könnten, auch nahezu die gleichen sein würden. Da das Atomgewicht des Galliums 69,9 ist, so beträgt seine spec. Wärme für den flüssigen Zustand 5,59 und für den festen Zustand 5,52. Das Product ist dem für das Aluminium (5,53 Kopp) und für das Beryllium (5,64 Nilson und Petterssón) gefundenen gleich. Nahe stehen die Metalle Zink (6,08 Kopp) und Magnesium (5,88 Kopp). Das Mangan dagegen (6,69), welches den letzteren Metallen sonst so analog ist, und das krystallisirte Silicium (4,62), dessen Oxyd und Chlorid dem Aluminiumoxyd und -chlorid nahestehen, haben spec. Wärmen, die sich weiter von dem obigen Werthe entfernen, und zwar nach entgegengesetzter Richtung. (C. r. **86**. 786.)

Th. Carnelley, Ueber *Zinntetrabromid*. (J. Chem. Soc. **32**. 55; C.-Bl. 1878. 163.)

4. Organische Chemie.

H. Kämmerer und **E. Benzinger,** Ueber *Jodabkömmlinge der Phenole* (Phenol, Thymol, käufl. Kreosot etc.) Versetzt man verdünnte Lösungen von Phenolen in kohlens. Natrium mit Jodjodkaliumlösung bis zur Sättigung, so erhält man charakteristisch gefärbte Niederschläge. Der Niederschlag mit Phenol ist intensiv rothbraun (daneben erhielt man noch eine scharlachrothe und eine farblose jodhaltige Verbindung, welche letztere vielleicht ein Dijoddiphenylhydrochinon, $C_6H_2JOH—C_6H_2JOH$, ist). Der rothbraune Niederschlag lässt sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren. Seine Analyse ergab Zahlen, welche mit dem von Lautemann aus Trijodsalicylsäure und Trijodphenol erhaltenen rothen Körper (Ann. Chem. Pharm. **120**. 300) übereinstimmen, und da auch die Eigenschaften mit den für diesen Körper später (Ann. **131**. 227 fg.) angegebenen zusammentreffen, so halten die Vff. die genannten Verbindungen für identisch. Sie bemerken dabei, dass ausser der Salicyls. auch die Para- und Metaoxybenzoësäure bei gleicher Behandlung dieselben rothen unlöslichen Niederschläge geben. Indessen schliessen sie aus dem Verhalten der Verbindung zu schwefliger Säure (wobei Schwefelsäure in der berechneten Menge entsteht), dass eine chinonartige Verbindung vorliegt und dass die Lautemann'sche Formel $C_6H_2J_2O$ verdoppelt werden muss, wodurch man die Formel eines *Tetrajoddiphenylenchinons*, $\left.\begin{matrix}C_6H_2J_2O\\C_6H_2J_2O\end{matrix}\right\}$ erhält.

Die Einwirkung der schwefligen Säure verläuft nach der Gleichung:

$$C_{12}H_4J_4O_2 + H_2O + H_2SO_3 = H_2SO_4 + C_{12}H_6J_4O_2.$$

Die Entstehung des rothen Körpers aus Trijodphenol durch Kali (Lautemann) würde unter Annahme der obigen Formel durch die Gleichung

$$2C_6H_2J_2OH + 2KOH = 2KJ + 2H_2O + C_{12}H_4J_4O_2$$

und die aus Phenol durch die Gleichung

$$2C_6H_5OH + 12J + 4Na_2CO_3 = C_{12}H_4J_4O_2 + 8NaJ + 4CO_2 + 4H_2O$$

auszudrücken sein. (Ber. Chem. **11**. 557.)

W. Thörner, Ueber *einen in einer Agaricus-Art vorkommenden chinonartigen Körper*. Aus Agaricus atrotomentosus (Sammtfuss) lässt sich durch Extraction mit Aether, Auskochen des krystallinischen Aetherrückstandes mit Alkali, Fällung der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlages eine dunkelbraune metallisch glänzende Substanz darstellen, die sich in kochendem Alkohol oder Eisessig mit schön weinrother, in Alkalien mit grüngelber Farbe löst. Die alkoholische Lösung nimmt mit Ammoniak eine prachtvoll violette Färbung an, welche bei stärkerem Zusatz von Alkali in Dunkelblau, Grün und Gelb übergeht; die alkoholische Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub unter Entfärbung reducirt, färbt sich aber bei Zutritt der Luft rasch wieder gelbgrün. Hiernach scheint die Verbindung ein chinonartiger Körper zu sein. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{11}H_8O_4$ übereinstimmen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein in kleinen rothgelben, scheinbar rhombischen Tafeln und Blättchen krystallisirendes Acetylderivat $C_{11}H_6O_2(O_2C_2H_3)_2$, wonach der Körper ein Dioxychinon, $C_{11}H_6.O_2(OH)_2$ zu sein scheint, welches sich als ein Derivat eines Kohlenwasserstoffes $C_{11}H_{10}$ auffassen lässt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 533.)

M. Hönig, Ueber einige *Derivate des Dimethylresorcins*. In ähnlicher Weise wie dies bei dem Dimethyläther des Hydrochinons gelingt, kann man auch von dem Dimethylresorcin eine Reihe von Chlor-, Brom- und Nitroderivaten erhalten.

Chlorderivate. — Wird Dimethylresorcin mit ungefähr dem 2—3fachen Volumen Eisessig verdünnt und hierauf trocknes Chlorgas eingeleitet, so findet unter Wärmeentwickelung lebhafte Absorption statt. Je nach der in Arbeit genommenen Substanzmenge tritt nach kürzerer Zeit Farbenveränderung ein: die zu Beginn ganz licht gefärbte Lösung wird

immer dunkler und dunkler und erscheint endlich ganz dunkelviolet gefärbt. In einem Falle, wo 1,2 g Dimethylresorcin der Chlorirung unterworfen wurden, trat diese Farbenveränderung nach etwa 1 bis 1½ Stunde ein. Unterbricht man das Einleiten von Chlor in dem Momente, wo die Lösung tief dunkel gefärbt erscheint, so scheiden sich aus derselben, beim Hinstellen über Aetzkalk im Vacuum, wasserhelle, wohlausgebildete Krystalle ab, die durch Filtriren, Waschen mit Eisessig und Pressen zwischen Filtrirpapier vollständig von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden können. Durch Auflösen in siedendem Alkohol lassen sie sich umkrystallisiren und stellen dann lange nadelförmige Krystalle dar, die bei 118° C. (uncorr.) schmelzen, in kaltem Eisessig so gut wie unlöslich erscheinen, schwer in kaltem Alkohol, leicht hingegen in Aether und siedendem Alkohol löslich sind. Die Analyse ergab für diesen Körper die Zusammensetzung des *Monochlordimethylresorcins*, $C_8H_9ClO_2$.

Leitet man in die von den Krystallen des Monochlordimethylresorcins abgegossene Mutterlauge weiter Chlor ein, so verschwindet allmälig die dunkle Färbung der Lösung und geht in ein Lichtgelb über, ohne bei noch länger fortgesetztem Einleiten weitere Veränderungen zu erleiden. Aus dieser so erhaltenen Flüssigkeit scheiden sich auch nach wochenlangem Stehen über Aetzkali im Vacuum keine Krystalle ab, es resultirt nach dem völligen Abdunsten des Eisessigs eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, das *Dichlordimethylresorcin*. Es ist unlöslich in Wasser, löslich — wenn auch etwas schwieriger — in Alkohol, leicht hingegen in Aether und Eisessig. Etwas über 90° C. erhitzt, nimmt es eine dunkle Färbung an, die in dem Maasse intensiver wird, als die Temperatur steigt, bis es endlich bei ca. 140° C. sich unter Ausstossung von stechenden Dämpfen schwarz färbt und völlig zersetzt. Mit Salpetersäure bildet dieser Körper wahrscheinlich eine sehr beständige Chlornitroverbindung, denn erhitzt man ihn mit conc. Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre auf 180—200° C., so erscheint bei nachherigem Wasserzusatz der Röhreninhalt milchig trübe und nach kurzem Stehen scheiden sich bereits aus der Flüssigkeit schwere, ölige, lichtgelb gefärbte Tröpfchen ab. Wegen ungenügenden Materiales konnte jedoch ihre genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure bedingt es auch, dass bei der Analyse des Dichlordimethylresorcins die Chlorbestimmung nicht nach der Carius'schen Methode ausgeführt werden kann, sondern man muss sich zu dem Ende des Verfahrens mit Aetzkalk bedienen. Lässt man Chlor auf Dimethylresorcin bei höherer Temperatur — etwa der Siedetemperatur der Essigsäure — einwirken, so erhält man unter Eintritt der beschriebenen Reactionserscheinungen eben auch nur die beiden Chlorproducte mit dem einen Unterschiede, dass die einzelnen Reactionsphasen rascher auf einander folgen.

Bromderivate. — Analog dem Verhalten des Dimethylhydrochinons konnte vom Dimethylresorcin auch nur ein Bromderivat und zwar das *Dibromdimethylresorcin* erhalten werden. Man stellt es dar, indem man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin eine Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur so lange tropfenweise hinzufügt, als noch die Farbe der Bromlösung verschwindet. Aus der nach Beendigung der Reaction schwach rothbraun gefärbt erscheinenden Flüssigkeit scheiden sich schon nach kurzem Stehen wasserhelle, glänzende, wohlausgebildete, messbare Krystalle des rhombischen Systems aus, die nach dem Waschen mit Eisessig und vorsichtigem Abpressen zwischen Fliesspapier sehr leicht vollkommen rein erhalten werden können. Lässt man Bromlösung in der Siedehitze auf Dimethylresorcin einwirken, so erhält man dasselbe Product. Das Dibromdimethylresorcin schmilzt bei 137—138° C. (uncorr.) und löst sich etwas schwer in Eisessig und Alkohol, leicht dagegen in Aether.

Nitroderivate. — Trotz zahlreich angestellter Versuche gelang es nicht, das Mononitrodimethylresorcin darzustellen, selbst wenn man genau den von Habermann zur Darstellung des Mononitrodimethylhydrochinons eingeschlagenen Weg befolgte. Beim Eintragen von Salpetersäure in noch so verdünntes Dimethylresorcin färbt sich dasselbe tief sattgrün, ohne dass es gelänge, aus dieser Lösung auf irgend eine Art ein krystallinisches Product abzusondern. Von den Nitroderivaten konnte nur das *Di- und Trinitrodimethylresorcin* dargestellt werden. Das erstere, $C_6H_2(NO_2)_2O_2$, wurde erhalten, indem man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin das gleiche Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration eintrug, 10 Minuten anhaltend bei gewöhnlicher Temperatur digerirte u. hierauf mit Aether ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man aus dem Rückstande durch Verdünnen mit Wasser rothbraun gefärbte Krystalle, die behufs weiterer Reinigung in etwas siedendem absoluten Alkohol gelöst wurden, wobei ein geringer aus gelblich gefärbten Kryställchen bestehender Rückstand zurückblieb. Es wurde hierauf noch soviel kalter absoluter Alkohol hinzugefügt, dass Alles auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung blieb, und nun tropfenweise so lange Wasser hinzugefügt, bis eine deutliche Trübung eintrat, nochmals erhitzt, filtrirt und erkalten gelassen. Hierbei schied sich das Dinitrodimethylresorcin in schwach rothbraun gefärbten Kryställchen ab, die in Aether und Alkohol löslich, in Wasser hingegen unlöslich sind und bei 67° C. (uncorr.) schmelzen. — Das Trinitrodimethylresorcin, $C_6H(NO_2)_3O_2$, wurde dargestellt durch Vermischen von

Dimethylresorcin mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration und Eintragen dieses Gemisches in kalt gehaltene conc. Schwefelsäure; durch Verdünnen mit viel Wasser fielen aus dieser Lösung in Form eines flockigen Niederschlages Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblos erscheinende Krystallblättchen darstellten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123—124°C. (uncorr.) und sie sind in Aether und Alkohol leicht, in Wasser dagegen unlöslich. (Wien. Sitzungsber. II. **76**; vom Vf. mitgetheilt.)

J. Schreder, Ueber eine *Fluorescein-Carbonsäure.* Trimellithsäure (aus Colophonium) erzeugt bekanntlich leicht ein Anhydrid, und es war daher zu vermuthen, dass sie in ähnlicher Weise auf Phenole reagiren würde wie Phtalsäure. In der That erhält man durch Erhitzen von Trimellithsäureanhydrid mit Resorcin eine Substanz, welche dem Fluorescein Baeyer's analog und in ihren Eigenschaften mit letzterem übereinstimmend ist. Sie unterscheidet sich davon nur durch das Vorhandensein einer $COOH$-Gruppe statt Wasserstoff. Zur Bestätigung der Formel und der Analogie mit Fluorescein wurden das Barium- und Calciumsalz, das Acetyl-, Di- und Tetrabromproduct dargestellt und analysirt. Letzteres ist dem Eosin ausserordentlich ähnlich und färbt wie dieses Zeuge echt roth. (Wien. Anz. 1878. 51.)

O. N. Witt, Ueber *aromatische Nitrosamine.* Im J. 1874 hat Vf. einige Versuche über die Einwirkung von salpetriger Säure und deren Aether auf secundäre und tertiäre Amine veröffentlicht. In seiner Inauguraldissertation (1875) gab er eine detaillirte Mittheilung über die Bildung und Eigenschaften des Diphenylnitrosamins (vgl. 1875. 564). Seit dieser Zeit hat er sich mit dem Gegenstande noch eingehender beschäftigt und theilt jetzt die Resultate dieser Untersuchungen mit. Wenn salpetrige Säure auf ein secundäres Amin wirkt, so tritt Wasser aus, und ein Nitrosamin (d. h. ein Ammoniak, welches an Stelle des letzten Wasserstoffatomes die einwerthige Gruppe NO in unmittelbarer Verbindung mit dem Stickstoff enthält) wird gebildet. z. B.

$$\underset{\text{Diäthylamin}}{NH(C_2H_5)_2} + HONO = H_2O + \underset{\text{Diäthylnitrosamin.}}{N(NO)(C_2H_5)_2}.$$

Auf gleiche Weise entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit, Amylnitrit oder salpetrigen Dämpfen auf Diphenylamin das Diphenylnitrosamin. Letztere Substanz krystallisirt leicht in grossen monoklinen, bei 66,5° schmelzenden, in Alkohol, Benzol etc löslichen Krystallen. Sie löst sich leicht in conc. Salpetersäure mit schön blauer Farbe, wobei grosse Mengen von Stickoxyd entwickelt werden. Durch kräftige Reductionsmittel wird das Diphenylnitrosamin unter Abspaltung von Ammoniak in Diphenylamin zurückverwandelt. Die Einwirkung von Anilin und anderen primären Monaminen auf Diphenylnitrosamin ist sehr energisch, wobei ebenfalls Diphenylamin regenerirt wird und Diazobenzol entsteht. Letzteres bildet successive Diazobenzol und Amidoazobenzol. Unter gewissen Umständen tritt eine secundäre Wirkung ein, wobei eine Verbindung $C_{36}H_{29}N_5$ entsteht, welche mit Schwefelsäure eine blaue Substanz giebt, deren Spectrum drei dunkle Bänder hat. Wird gewöhnliches Aethylnitrit (erhalten durch Einleiten von salpetrigen Dämpfen in Alkohol) angewendet, so entsteht ein Gemenge von Producten, deren Untersuchung dem Vf. mancherlei Schwierigkeiten bot. Dieselben gaben im Verbrennungsrohre rasch grosse Mengen von salpetrigen Dämpfen unter Hinterlassung von Kohle, welche sich schwer vollständig verbrennen liess. Hierbei fand Vf., dass die gewöhnlich als Salpetrigsäureanhydrid benannte Verbindung in Wirklichkeit N_2O_4 ist und sich in Berührung mit Alkohol oder Wasser in Salpetersäure und salpetrige Säure spaltet. Das gewöhnliche Aethylnitrit enthält immer Salpetersäure; Vf. verwandte deshalb Mischungen von reinem Amylnitrit und Salpetersäure; durch Einwirkung derselben auf bekannte Gewichte von Diphenylamin und Mässigung oder Beschleunigung der Reactionen durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhielt er das Mononitrodiphenylnitrosamin u. zwei Körper, welche nach Beseitigung der in ihnen enthaltenen Nitrosogruppe Dinitrodiphenylamin und ein Isomeres gaben. 20 g Diphenylamin wurden fein gepulvert und mit einer Mischung von 15 ccm Salpetersäure, 35 g reinem Amylnitrit und 100 ccm Methylalkohol versetzt. Durch Schütteln und, wenn nöthig, Erhitzen wurden Krystalle abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde nun durch Eis abgekühlt, wobei ein reichlicher krystallinischer Niederschlag entstand, welcher nach dem Filtriren mit Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt wurde. Dieser Körper, Mononitrodiphenylnitrosamin, bildet hellgelbe, bei 133,5° schmelzende, in Benzol, heissem Alkohol und Eisessig lösliche Tafeln, giebt mit starker Schwefelsäure unter Einwirkung von Stickoxyd eine purpurrothe Lösung und durch Einwirkung von Anilin oder alkoholischem Kali Mononitrodiphenylamin in hellgelben, bei 132° schmelzenden Krystallen. Schwefelsäure wird dadurch nicht gefärbt. Durch Einwirkung von Brom auf Mononitrodiphenylnitrosamin in Eisessig gelöst entstehen zwei Verbindungen, eine gelbe in seideglänzenden Nadeln, bei 208,5—209° schmelzende und eine in dünnen Prismen krystallisirende, bei 214,5—215°

schmelzende. Nimmt man statt der oben angegebenen Mengen 17 g Diphenylamin, 50 ccm Eisessig, 40 ccm Salpetersäure, 50 ccm Methylalkohol und 48 g Amylnitrit, so wird ein hellgelbes Pulver erhalten, welches sich in Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe löst, wobei Stickoxyd entweicht. Die Analyse scheint auf eine zwischen Di- und Trinitrodiphenylnitrosamin stehende Formel zu deuten. Vf. liess auf diese Substanz Anilin und alkoholisches Kali einwirken u. fällte die resultirende Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Durch Behandlung des so entstandenen Niederschlages mit Alkohol wurde eine Lösung erhalten, welche beim Abdunsten lange, dunkelgelbe, bei 214° schmelzende, in alkoholischem Kali mit hellpurpurrother Farbe lösliche Nadeln gab. Bei der Analyse erwiesen sich dieselben als Dinitrodiphenylamin. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde aus Xylol umkrystallisirt, wobei man zinnoberrothe, bei 211,5° schmelzende körnige Krystalle erhielt, die sich in alkoholischem Kali mit scharlachrother Farbe lösten. Dieser Körper ist mit dem vorigen isomer. Alle oben genannten Substanzen geben beim Behandeln mit starker Salpetersäure *Hexanitrodiphenylamin*. — Der Autor führt weiter aus, dass die beschriebene Nitrirungsmethode wahrscheinlich in vielen Fällen anwendbar ist, in denen die Nitration bis jetzt auf Schwierigkeiten gestossen ist, wodurch die Ansicht, dass die Entstehung von Nitrosoverbindungen immer der Einführung der Stickstoffgruppe in das Molekül aromatischer Substanzen vorausgeht, eine Stütze gewinnt. — Ferner bemerkt Vf., dass der von Meldola (S. 192) erwähnte, *Citronin* benannte Farbstoff eine Mischung von Mono- und Nitrodiphenylamin ist. (Chem. N. **37**. 129.)

T. L. Phipson, Ueber das *Melilotol*. Schon vor mehreren Jahren versuchte Vf. die Menge von Cumarin zu bestimmen, welche man aus Melilotus offic. abscheiden kann. Bei dieser Gelegenheit entdeckte er eine neue Substanz, das Melilotol, welches gewisse Analogien mit dem Salicylol (salicylige Säure) und mit dem Cumarin hat (1875. 646). Das Melilotol wird erhalten, wenn man die lufttrockne Pflanze mit Wasser destillirt, das Destillat mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung abdampft. Die Ausbeute beträgt, wenn man die Pflanze in voller Blüthe verarbeitet, ungefähr 0,2 p. c. der lufttrocknen Substanz. Das Melilotol bildet ein bräunliches Oel von saurer Reaction, ist sehr wenig löslich in Wasser, dem es seinen angenehmen Geruch ertheilt, schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Geruch ähnelt mehr dem von Anthoxanthum odoratum als dem des Cumarins oder der Tonkabohne. Beim Kochen mit conc. Kalilösung liefert es reichliche Mengen von Melilotsäure, während sich ein schwacher Geruch nach bitteren Mandeln entwickelt. Die Analyse der Verbindung ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{18}H_8O_5$ übereinstimmen, während die des Cumarins $C_{18}H_6O_4$ ist. Vf. will zwar nicht in Abrede stellen, dass in der Pflanze auch fertig gebildetes Cumarin vorkommt, allein ihren angenehmen Geruch verdankt diese dem Melilotol. Es kommt darin gemeinschaftlich mit Melilotsäure, $C_{18}H_{10}O_6$ vor, und wenn man letztere nach dem Verfahren von Zwenger (1863. 803) abscheidet, so erhält man immer gewisse Mengen des fraglichen Oeles, von dem sie schwer zu trennen ist. Das Melilotol differirt von dem Cumarin zuerst durch seine Zusammensetzung und dann auch durch seine Reaction auf Lackmus, sowie durch seinen Geruch und durch die Eigenschaft, dass es aus seiner alkoholischen Lösung nicht krystallisirt. Von der Melilotsäure unterscheidet es sich ebenfalls durch den Geruch, die Zusammensetzung, das mangelnde Krystallisationsvermögen etc. Es ist möglich, dass in dem Melilot sich das Cumarin zuerst bildet und dass dieses dann unter dem Einflusse von nascirendem Wasserstoffe sich in Melilotol umwandelt, welches seinerseits unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Melilotsäure übergeht:

$$\underset{\text{Cumarin}}{C_{18}H_6O_4} + 2H = \underset{\text{Melilotol}}{C_{18}H_8O_4}; \quad C_{18}H_8O_4 + 2HO = \underset{\text{Melilotsäure.}}{C_{18}H_{10}O_6}$$

Wenn man das Cumarin mit nascirendem Wasserstoffe (Natriumamalgam) behandelt, so erhält man Melilotsäure; in diesem Falle macht die Reaction bei der Bildung des Melilotols nicht Halt, sondern vollendet sich sogleich unter Mitwirkung des Wassers. Schliesslich bemerkt Vf., dass im Monat August die Pflanze weit mehr Melilotol und Melilotsäure als Cumarin enthält. (C. r. **86**. 830.)

v. Sommaruga, Ueber die *Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin*. (Wien. Sitzungsb. II. **76**. 303; C.-Bl. 1877. 629.)

Goldschmiedt, Ueber das *Idryl*. (Wien. Sitzungsber. II. **76**. 319; C.-Bl. 1877. 585.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Bischof, Ueber *fäulnissfähige organische Substanz im Trinkwasser*. (Pol. Journ. **227**. 473.)

L. Salkowski, Ueber das *Vorkommen von Allantoin und Hippursäure im Hundeharn*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 500.)

E. Schulze, Ueber *Eiweisszersetzung in Keimpflanzen*. Vf. giebt zunächst eine Ueber-

sicht der Resultate, welche die von Pfeffer, v. Gorup-Besanez und von ihm selbst (in Verbindung mit J. Barbieri und W. Umlauft) über diesen Gegenstand ausgeführten Arbeiten ergeben haben und knüpft daran einige Vermuthungen über den wahrscheinlichen Verlauf des Zersetzungsprocesses. Wenn die Eiweissstoffe in den keimenden Samen unter dem Einflusse von Fermenten zerfallen (was nach den Untersuchungen von v. Gorup-Besanez sehr wahrscheinlich ist), so sollte man erwarten, dass bei diesem Zerfalle ein Gemenge derjenigen Amidosäuren entsteht, welche auch unter der Einwirkung gewisser, im Thierkörper vorkommender Fermente oder bei der Zersetzung durch Säuren aus den Eiweisssubstanzen sich bilden (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc.). Allerdings sind diese Stoffe in verschiedenen Keimpflanzen nachgewiesen worden (Asparaginsäure und Glutaminsäure in Form von Asparagin und Glutamin); aber das Mengenverhältniss, in dem sie auftreten, erscheint auffallend. In den Lupinenkeimlingen z. B. findet man sehr grosse Mengen von Asparagin, während Leucin, Tyrosin und Glutamin bis jetzt nicht nachgewiesen sind und jedenfalls wohl nur in geringer Quantität vorhanden sein können; Kürbiskeimlinge dagegen enthalten viel Glutamin, aber nur Spuren von Asparagin etc. Vf. macht nun darauf aufmerksam, dass vielleicht manche dieser Eiweisszersetzungsproducte in den Keimpflanzen rasch zu Eiweiss regenerirt werden, die aus den Reserve-Eiweissstoffen der Samen sich bildenden Zersetzungsproducte strömen nach den im Wachsthume begriffenen Theilen der Keimpflanzen hin und dienen hier zur Neubildung von Eiweiss; bei längerer Vegetation der Pflänzchen unter normalen Verhältnissen verschwinden schliesslich jene Zersetzungsproducte vollständig aus denselben und vermögen sich deshalb in denselben nur in so geringer Menge anzuhäufen, dass ihr Nachweis auf Schwierigkeiten stösst. Wenn man in einer Keimpflanze irgend ein Eiweisszersetzungsproduct in sehr grosser Menge auftreten sieht (wie z. B. in den Lupinenkeimlingen das Asparagin), so wird man vielleicht daraus schliessen müssen, dass gerade dieses Product in der betreffenden Keimpflanze nur langsam zur Neubildung von Eiweiss verwendet wird, während die übrigen beim Eiweisszerfalle entstandenen Stoffe rascher umgewandelt werden. Mit dieser Annahme stehen einige vom Vf. an Keimpflanzen gemachte Beobachtungen in Uebereinstimmung. In Lupinenkeimlingen, welche in stickfreiem Boden im Dunkeln erzogen wurden, bis sie reich an Asparagin geworden waren, und welche man dann ans Licht brachte, erfolgte Anfangs noch eine Zunahme des Asparagins; die Eiweissbildung schien in denselben in der ersten Periode nur auf Kosten anderer Eiweisszersetzungsproducte stattzufinden. Erst nach mehrwöchentlicher Dauer der Vegetation begann das Asparagin abzunehmen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 520.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

V. Hansel, Ueber *Phosgenitkrystalle* von Monte Poni auf Sardinien. Das Material zu dieser Untersuchung ist von Doelter gesammelt worden. Die Arbeit enthält die Resultate der Messungen, welche an vorzüglichen und äusserst seltenen Phosgenitkrystallen ausgeführt wurden, und zeigt, dass das Axenverhältniss, welches v. Kokscharow auf Grundlage von Messungen an anderweitig vorkommenden Krystallen aufstellte, auch hier anwendbar ist, indem die berechneten Winkel sehr gut mit den am Phosgenit vom Monte Poni ausgeführten Messungen übereinstimmen. (Wien. Anz. 1878. 52.)

Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung des Petalits und Pellucits von Elba.* (Berl. Monatsber 1878. 9; C.-Bl. 1878. 216.)

Sadebeck, Ueber *Markasit* und seine regelmässigen Verwachsungen mit Eisenkies. (Berl. Monatsber. 1878. 15; Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8**. 625.)

v. Hochstetter und **F. Teller**, Ueber einen *neuen geologischen Aufschluss im Gebiete der Carlsbader Quellen.* Bei der Demolirung des Hauses „zum weissen Adler" am Marktplatze zu Carlsbad wurden am Fusse des Schlossberges zwischen dem Sprudelgebiete und dem Schlossbrunnen Felspartien blossgelegt, deren Abtragung höchst merkwürdige geologische Verhältnisse aufschloss, die auf Einladung des Carlsbader Stadtrathes von den Vff. untersucht wurden. Es ergab sich, dass zwischen der steil aufragenden, von zahlreichen individualisirten Hornsteingängen durchsetzten und stellenweise sehr schwefelkiesreichen Granitfelsmasse, auf welcher der Stadtthurm steht, einerseits, und den schwefelkiesreichen Graniten, welche unter der Schlossbergterrasse zu Tage treten, andererseits in einer Breite von ca. 15—20 m eine Gesteinszone existirt, welche sich als ein von Aragonitsinterbildungen durchsetztes, sehr hornsteinreiches Granittrümmergestein darstellt. Die schwefelkiesreichen Granite beiderseits verhalten sich zu dieser Zone wie die Salbänder einer mächtigen, von Granit-Hornsteinbreccie erfüllten Gangspalte, innerhalb deren Thermalwasser überall circulirt. Auf allen Klüften und Spalten innerhalb dieser Zone beobachtet man die Absätze des Thermalwassers in Form von Aragonitsinter theils in mächtigen, bis $1^1/_2$ m dicken Sprudelsteinschalen von grosser Ausdehnung, theils in dünneren Schnüren und Adern, und überall aus allen Spalten und Klüften dieser Zone dringt noch jetzt warmes Wasser und warmer Dampf hervor, so dass die ganze Gesteinszone eine erhöhte Temperatur besitzt. Da sich aus der Lagerung der grossen hier aufgeschlossenen Sprudelsteinschale, sowie aus

der Richtung der Hornsteingänge am Stadtthurmfelsen mit Sicherheit schliessen lässt, dass diese Thermalzone sich einerseits gegen Nordwest in der Richtung gegen den Schlossbrunnen und andererseits in südöstlicher Richtung gegen das eigentliche Sprudelgebiet im Bette der Tepl fortsetzt, so gewinnt die von Hochstetter schon im Jahre 1856 in seinen früheren Publicationen ausgesprochene Ansicht, dass in dieser von Nordwest nach Südost verlaufenden Richtung die grosse tiefgehende Gebirgsspalte — die Sprudelhauptspalte — liege, auf welcher der Hauptguss des Carlsbader Thermalwassers stattfindet, ihre volle Bestätigung. Der neue Aufschluss ist ein Aufschluss auf der Sprudelhauptspalte und hat dadurch eine besondere Bedeutung. (Wien. Anz. 1878. 60.)

Ed. Willm, Ueber die Zusammensetzung der *Mineralwässer von Aix in Savoyen und von Marlioz*. Die Thermen von Aix werden durch zwei nicht sehr von einander entfernte Quellen gespeist, die unter den Namen Schwefelquelle und Alaunquelle bekannt sind. Folgendes ist die Zusammensetzung derselben im Liter:

	Schwefelquelle	Alaunquelle
Temperatur	43,5°	44,6°
Schwefelwasserstoff frei	3,37 mg bis 4,43 mg (2,23—2,7 ccm)	3,74 mg (2,46 ccm)
Schwefel als Hyposulphit	3,84 mg	3,60 mg
Stickstoff	13,03 ccm	12,5 ccm
Kohlensäure	0,09322 g (47,15 ccm)	0,0882 g (44,59 ccm)
Kohlensaurer Kalk	0,1894 „	0,1623 „
„ Magnesia	0,0105 „	0,0176 „
„ Eisenoxydul	0,0010 „	0,0008 „
Kieselsäure	0,0479 „	0,0540 „
Schwefelsaurer Kalk	0,0928 „	0,0781 „
„ Magnesia	0,0735 „	0,0493 „
„ Natrium	0,0327 „	0,0554 „
Schwefelsaure Thonerde	0,0081 „	0,0003 „
Chlornatrium	0,0300 „	0,0274 „
Phosphorsaurer Kalk	0,0066 „	Spuren
Summe der festen Bestandtheile	0,4925	0,4443

Die Quelle von Marlioz liegt 1 km von Aix entfernt. Sie enthält im Liter 16,8 mg Schwefel, wahrscheinlich als Sulphhydrat, was einem Gehalte von 17,9 mg Schwefelwasserstoff oder 29,5 mg Natriumsulphhydrat oder endlich 41,1 mg Natriumsulphid entspricht. 1 l enthält folgende Mineralbestandtheile:

Kohlensaurer Kalk	0,1912 g	Chlormagnesium	0,0640 g
„ Magnesia	0,0011 „	Jodnatrium	0,0015 „
Natriumsulphhydrat	0,0295 „	Kieselsäure	0,0260 „
Natriumsulphat	0,2631 „	Thonerde	0,0024 „
Calciumsulphat	0,0605 „	Summa	0,6393 g

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 291.)

H. Vohl, Vorläufige Notiz bez. des *neu erbohrten Mineralbrunnens am Fusse der Kasselburg* bei Pelm im Kyll-Thale (Eifel). Die qualitative Analyse ergab eine Zusammensetzung, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Birresborner Mineralwasser zeigt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 605.)

7. Analytische Chemie.

E. Riley, *Bestimmung von Mangan im Spiegeleisen und von Mangan und Eisen in manganhaltigen Eisenerzen.* (Pol. J. **227**. 498; C.-Bl. 1877. 876.)

E. Kielmeyer, Ueber die *rothe Farbenreaction der Holzsubstanz*. Wiesner hat in seiner neulich (S. 312) veröffentlichten Abhandlung über Phloroglucin als Reagens der Holzsubstanz zum Schlusse die Frage aufgeworfen, ob die violetrothe Färbung der Holzsubstanz durch Phloroglucin unter Mitwirkung einer Säure nicht zum eigentlichen Färben verholzter Gewebe und verholzter Zellen, z. B. von Jute, technisch verwerthet werden könne. Da das Auftreten der Farbe die Gegenwart einer Säure bedingt, so muss zur Beantwortung dieser Frage in erster Linie festgestellt werden, ob die Farbenreaction auch nach der Behandlung des roth gefärbten Stoffes mit Wasser, event. mit Seife oder Soda, um das Gewebe vor der schliesslich zerstörenden Einwirkung der Säure zu schützen, noch fortbesteht, und ob sie nach dem Trocknen mit ihren charakteristischen Nuancen noch fortdauert oder nicht, ferner wie nach dieser Behandlung die Farbe sich gegen Luft und Licht verhält, endlich, ob die verholzten Zellen so dicht gedrängt, so zusammenhängend und so gleichmässig vertheilt im Gewebe sind, dass ihre Färbung auf das Auge wirklich den Eindruck einer satten, durch keine Zwischen- und Halbtöne oder gar durch weisse Stellen gestörten Farbe machen

kann. Taucht man ein aus Baumwolle und Wolle gemischtes Gewebe, in welchem die beiderlei Fäden sich mit unbewaffnetem Auge unterscheiden lassen, in die Lösung eines Farbstoffes, der nur die Wolle wirklich färbt, die Baumwolle aber gar nicht färbt oder nur leicht einfärbt, so hat man nach dem Abspülen des Gewebes in Wasser das Beispiel einer derartig gestörten Farbenwirkung, freilich in vergrössertem, aber deshalb sehr deutlichem Maassstabe vor sich. Doch ist vielleicht bei dieser Gelegenheit die Mittheilung nicht ohne Interesse, dass Vf. vor etlichen Jahren (1872) eine ähnliche rothe Reaction auf Fichtenholz mit einem anderen Körper erhalten hat. Durch Auskochen von Anthracen mit seinem 3fachen Gewichte Salpetersäure von 1,3298 spec. Gew. und seinem 40fachen Gewichte von starkem Weingeiste erhält man eine Nitroverbindung, welche, mit Zinkstaub in bekannter Weise reducirt, eine organische Base liefert, deren saure salzsaure Lösung Fichtenholz ebenso charakteristisch blutroth färbt, wie dasselbe durch Anilinsalze gelb gefärbt wird. Auf Baumwolle, ähnlich dem salzsauren Anilin, aufgedruckt, lieferte diese salzsaure Base nur ein mattes, wenig versprechendes Grau. Dagegen fand Vf., dass sich mit Hülfe derselben der im Papiere beigemengte Holzschleifstoff deutlicher erkennen lässt, als mit dem sonst hierzu verwendeten salzsauren Anilin. In der That erfüllte jene aus dem Anthracen gewonnene salzsaure Verbindung ihren Zweck als Reagens in ganz befriedigender Weise, insofern sich die von ihr theils orangeroth, theils tiefroth gefärbten Holztheilchen des Papieres viel deutlicher auszeichneten, als dies bei der entsprechenden mattgelben Anilinreaction der Fall ist. (Pol. J. **227**. 584.)

8. Technische Chemie.

G. E. Davis, Ueber die *Zusammensetzung der Schwefelsäure in den Denitrirungsthürmen.* (Chem. N. **37**. 125.)

Fr. C. G. Müller, Untersuchungen über den *Bessemerprocess.* 1. Der metallurgische Process im Converter. 2. Die Bessemerschlacke. (Ber. Chem. Ges. **11**. 536.)

Lunge, Ueber die *Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellaugen durch Salzsäure.* Bekanntlich existiren dafür zwei verschiedene Verfahren, dasjenige von Mond und das von Schaffner. Bei dem ersteren treffen Schwefellauge und Salzsäure continuirlich in kleinen Mengen zusammen; bei dem letzteren werden durch schweflige Säure die Sulphurete der Lauge in Hyposulphite umgesetzt und diese dann durch Salzsäure zersetzt. Nach Mond (auch nach Stahlschmidt) bilden sich im letzteren Falle erhebliche Mengen von Trithionsäure und durch deren Zersetzung Gyps, nach Schaffner hingegen rührt aller auftretende Gyps nur von einem Schwefelsäuregehalte der Salzsäure her. Die vom Vf. angestellten Versuche beweisen, dass unter allen Umständen, welche möglicher Weise in der Praxis vorkommen können, keine Bildung von Trithionsäure erfolgt; diese tritt nur ein, wenn schweflige Säure längere Zeit mit unzersetztem Hyposulphit in Berührung steht, unter Umständen, wie sie bei Beobachtung der von Schaffner aufgestellten Regeln gar nicht vorkommen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 521.)

Graebe, Ueber *Alizarinblau.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 522.)

O. Weltz, *Bergwerksstatistische Nachrichten* aus Norwegen: Silber, Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt, Chrom, Zink und Blei. Wir entnehmen diesen Mittheilungen folgende statistische Zusammenstellung über die durchschnittliche Jahresproduction in Tonnen:

	1851—55	1856—60	1861—65	1866—70	1871—75
Silbererz	1,680	1,780	1,900	2,000	2,190
Eisenerz	23,360	21,950	24,495	20,235	28,235
Kupfererz	12,660	11,375	13,330	16,680	16,610
Schwefelkies	—	—	13,190	65,860	72,600
Nickelerz	3,550	850	3,540	4,560	18,580
Kobalterz	5,000	3,800	5,875	2,290	3,115
Chromerz	600	700	600	10	90
Zink- u. Bleierz	—	—	—	3,000	600

(B.- und H.-Z. **37**. 115. 143.)

Ueber die Reinigung der Städte und die Verunreinigung der Flüsse,

von

Ferd. Fischer.

Auf Grund eines am 2. Mai 1877 von der wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen in Berlin erstatteten Gutachtens ist der Stadtgemeinde Cöln die Erlaubniss zur Abführung der menschlichen Excremente aus den Wasserclosets in die städtische Canalisationsanlage und durch diese in den Rhein durch eine Entscheidung des Ministeriums vom 5. Juni versagt worden. Desgleichen ist der Stadt Stettin am 1. September die Einführung der unreinen Canalwässer, einschliesslich der menschlichen und thierischen Abfallstoffe, in die Oder, Dunzig und Parnitz oder in den Damm'schen See oder den Möllen-See aus sanitätspolizeilichen Gründen nicht gestattet worden. Bei dem sehr grossen Einflusse, welchen diese Entscheidungen auf die fernere Entwickelung der Städtereinigungsfrage ausüben werden, ist wohl eine kurze Besprechung des genannten Gutachtens am Platz.

In demselben heisst es u. A.: „Ganz abgesehen vom nationalökonomischen Gesichtspunkte haben sich immer mehr Stimmen gegen die Verunreinigung der Flüsse und Wasserläufe mit städtischer Spüljauche erhoben. Wenn die öffentliche Gesundheitspflege möglichst reine Luft und einen reinen Untergrund verlangt, so ist ihre Forderung der Reinhaltung der Flüsse und Wasserläufe nicht minder gerechtfertigt. Auch im erwähnten technischen Gutachten wird mit Rücksicht auf eine allgemeine Durchführung der neueren Principien über die Salubrität der öffentlichen Wasserläufe und Flüsse die Abfuhr der Fäcalstoffe in den Rhein nicht gebilligt, in Betreff der Frage aber, ob sich aus einer solchen Verunreinigung bedenkliche Zustände für die Gesundheit entwickeln könnten, auf den Weg der chemischen Untersuchung verwiesen, welche vor ein anderes Forum gehört. Indess böte, wie das (Cölner) Gutachten weiter ausführt, eine nähere Erwägung der dortigen Verhältnisse in hydrotechnischer Beziehung zur Beantwortung dieser Frage wesentliche Momente dar. Im Berichte der königl. Polizeidirection in Cöln vom 6. September 1876 werde die Menge des Haus- und Strassenwassers, sowie des Fabrikwassers auf 92 p. c. der gesammten abgeführten Wassermenge angegeben. Man würde nicht fehlgreifen, wenn bei allgemeiner Durchführung der Wasserzuführung das Wasserquantum aus den Closets mit dem Reste von 8 p. c. in Ansatz gebracht werde. Rechne man nun bei reichlichem Verbrauche von Wasser auf den Einwohner 150 l in 24 Stunden, so würde dies bei etwa 150,000 Einwohnern, die sich höchstens dereinst der Wasserclosets bedienen würden, 22,500 cbm täglich betragen. Hiervon 8 p. c. zum Spülen des Closets verwendet, ergeben sich für den Tag 1800 cbm Wasser, welches mit Fäcalstoffen geschwängert, dem Rhein zugeführt werden würde. Da nun der Rhein selbst bei niedrigem Wasserstande noch etwa 600 cbm Wasser in der Secunde führe, jene 1800 cbm aber secundlich nur etwa 2 l ergeben würden, so sei selbst zur Zeit der allgemeinen Einführung der Wasserclosets kaum eine Gefahr zu erkennen, dass das Rheinwasser verschlechtert werden würde.

Dieser Berechnung gegenüber können wir unsere Ansicht nur dahin aussprechen, dass die Anerkennung des Princips, Wasserläufe und Flüsse frei von dem systematischen Einflusse der städtischen Spüljauche zu erhalten, eigentlich weitere Erwägungen über die Zulässigkeit eines solchen Verfahrens ausschliesst.

Wenn aber das technische Gutachten ein besonderes Gewicht auf die Grösse des Flusses legt und aus der vorhandenen Wassermenge den Schluss zieht, dass die städtische Spüljauche aus der Stadt Cöln dereinst kaum das Wasser des Rheines verschlechtern würde, so ist doch eben so sehr zu berücksichtigen, dass, wenn ein-

mal das Princip durchbrochen ist, auch die übrigen am Rheine gelegenen Städte diesen bequemen Weg zur Abführung der Fäcalstoffe für sich in Anspruch nehmen werden.

Es wird dann ausser aller Berechnung liegen, welche Ausdehnung die Verunreinigung des Rheinwassers nehmen wird, während es in sanitätspolizeilicher Beziehung schon feststeht, dass ein Canalwasser auch bei der grössten Verdünnung nicht als unschädlich zu betrachten ist und unter allen Umständen die öffentliche Gesundheit gefährdet, wenn es mit dem Flusswasser vermischt als Trinkwasser benutzt wird, mag es nun zu diesem Zwecke unmittelbar geschöpft oder auch vorher einem Reinigungsverfahren unterworfen werden. Immerhin wird ein grosser Theil der Bewohner der Rheingegend auf den mannigfaltigsten Gebrauch des Flusswassers zu häuslichen und ökonomischen Zwecken angewiesen bleiben.

Der in neuester Zeit von namhafter Seite gemachte Einwurf, dass, falls die Wasserläufe für die Aufnahme der städtischen Spüljauche bestimmt würden, das Trinkwasser auf andere Weise zu beschaffen und das Flusswasser nur zum Baden u. zur Industrie zu verwenden sei, bedarf kaum der Widerlegung; wir erwähnen nur mit kurzen Worten, dass auch die Industrie häufig des reinen Wassers bedarf, wenn sie nicht das unreine Wasser mit grossen Kosten für ihre Zwecke wieder nutzbar machen will, während das Baden alle hygienische Bedeutung verliert, wenn hierzu nur mit Canaljauche verunreinigtes Wasser zu Gebote steht. Und was die Benutzung des Flusswassers als Trinkwasser betrifft, so hat die neueste Erfahrung hinreichend gezeigt, dass das Flusswasser für die Wasserversorgung vieler Städte unumgänglich nothwendig und durch keine andere Wasserquelle zu ersetzen ist. Gleichzeitig ist statistisch nachgewiesen worden, dass diejenigen Städte, welche möglichst reine Flüsse für ihre Wasserwerke benutzen, eine geringere Mortalitätsziffer haben als eine Bevölkerung, welche auf die Benutzung eines mehr verunreinigten Wassers angewiesen ist (C.-Bl. 1877. 264).

Allerdings kann eine absolute Reinheit der Flüsse und Wasserläufe nicht erreicht werden, da sie nothwendiger Weise auf ihrem Laufe fremde Stoffe aufnehmen müssen und auch vor dem Einflusse der Abwässer aus den Haushaltungen und Gewerben nicht geschützt werden können. In industriereichen Gegenden hat man sich deshalb auch bemüht, wenigstens die Grenze einer derartigen Verunreinigung festzustellen und deren Ueberschreitung thunlichst zu verhüten. Aber nur in Betreff der unorganischen Bestandtheile eines Flusswassers kann der Weg der chemischen Untersuchung zu einem sicheren Ergebnisse führen.

Anders verhält es sich mit der Verunreinigung der Flüsse durch Fäcalstoffe. Hier ist der Nachweis des Gehaltes an Ammoniak, Nitriten etc. im Flusswasser nicht entscheidend, da hierdurch der Ursprung der organischen Materie, aus welcher diese Verbindungen entstanden sind, nicht aufgeklärt wird, wenn auch immerhin das reichliche Vorhandensein dieser Endproducte Verdacht erregen muss. Ausserdem stehen aber noch manche organische Materien dieser Art auf der Grenze zwischen Fäulniss und Oxydation; gerade derartige intermediäre Stoffe sind es nun, welche auf chemischem Wege sehr schwierig zu ermitteln sind, dem Wasser aber höchst nachtheilige Eigenschaften verleihen, wenn es vom thierischen Organismus aufgenommen wird. Dass auch specifische Krankheitskeime den Fäcalstoffen noch anhaften und sich durch Vermittelung des Wassers dem thierischen Organismus mittheilen können, ist eine Thatsache, die nicht durch die Chemie, sondern durch die medicinische Statistik ermittelt worden ist.

Die Salubrität der Stadt Cöln würde zwar durch den Ausfluss der Wasserclosets in den Rhein einstweilen nicht gefährdet werden, da die städtischen Wasserwerke ihr Wasser dem Rheine oberhalb der Stadt entnehmen; ob und inwiefern aber die Fluss abwärts gelegenen Ortschaften werden benachtheiligt werden, lässt sich

im Voraus nicht näher bestimmen. Nur so viel steht fest, dass sich nach den bisherigen Erfahrungen nichts Bestimmtes darüber sagen lässt, wann und wo die sogen. Selbstreinigung der Flüsse, d. h. Oxydation der im Flusswasser enthaltenen organisch-thierischen Materien zum Abschlusse gelangt. Es giebt nämlich sehr verschiedene Einflüsse, namentlich die verschiedene Beschaffenheit der Abwässer der Industrie, die Natur der Flusssohle, die Seiteneinflüsse anderer Wasserläufe etc., welche begünstigend oder nachtheilig auf diese Selbstreinigung einwirken können. Die bezüglichen Untersuchungen in England haben ergeben, dass selbst der Lauf eines Flusses von 115 km zur Umwandlung der organischen Materie nicht ausreicht, so dass die Selbstreinigung der Flüsse niemals zu sicheren Schlüssen berechtigt. Nun steigt freilich mit der Grösse des Flusses auch die Wirkung des Sauerstoffes auf die Oxydation der organischen Materien; auch würde beim Rhein sicher eine lange Reihe von Jahren erforderlich sein, ehe sich die Nachtheile bemerkbar machen würden, welche sich bei kleineren Flüssen bis zur Vernichtung alles aquatischen Lebens einstellen können. Wir halten es jedoch für unstatthaft, mit der öffentlichen Gesundheit zu experimentiren und ein Verfahren, das grundsätzlich stets zu verwerfen ist, nur deshalb zu dulden, weil es auf eine bequeme und weniger kostspielige Weise die Fäcalstoffe aus den Städten entfernt; schliesslich muss es doch zu Repressivmaassregeln kommen, wie es die Geschichte der Vergangenheit und Gegenwart lehrt. Gerade die neuesten Erfahrungen, welche man auch bei grösseren Flüssen, z. B. bei der Themse, nach dem Einflusse der städtischen Spüljauche gemacht hat, sollten um so mehr von weiteren Versuchen dieser Art abschrecken, als auch beim Rheine zeitweilig ein niedriger Wasserstand längere Zeit bestehen kann, welcher dann möglicher Weise durch die Ansammlung von Fäcalstoffen im Schlamme der Flusssohle oder an flachen Uferstellen noch weit nachtheiliger einwirken könnte, als die weit rascher vorübergehende Ebbe eines Flusses.

Ganz besonders ist aber noch hervorzuheben, dass beim Einflusse der Spüljauche in die Flüsse niemals eine sofortige Vermischung derselben mit dem Flusswasser eintritt; die Spüljauche verfolgt vielmehr ihre eigene Bahn und ist als solche noch auf längere oder kürzere Strecken im Flusswasser erkennbar. Um so mehr sind alle Berechnungen über die sofortige Vermischung der Spüljauche mit dem Flusswasser unzutreffend, als gerade die Verhältnisse der grösseren Flüsse nicht die directe Einleitung des Canalinhaltes in die grösste Strömung derselben gestatten. Wenn es durch die Erfahrung festgestellt ist, dass die giftigen Abwässer der Fabriken nach ihrem Einflusse in die Flüsse nicht sofort durch Verdünnung unschädlich werden u. selbst dann noch an ihren schädlichen Eigenschaften erkennbar sind, nachdem sie mit dem Flusswasser weiter fortgespült sind, so kann auch darüber kein Zweifel herrschen, dass die organischen Materien der Spüljauche weit länger im Wasser suspendirt bleiben, bevor sie durch Niederschlag oder Auflösung ihre Qualität verändern, während ihre Oxydation, wie schon nachgewiesen worden, eine noch längere Zeit in Anspruch nimmt.

Die neuesten Untersuchungen über mehrere Flüsse in den Vereinigten Staaten von Nordamerika haben zwar ergeben, dass einzelne Flüsse sich unter besonders günstigen localen Einflüssen einer Menge organischer Stoffe entäussern können; trotzdem ist man aber auch dort zu der Ueberzeugung gelangt, dass einer weiteren Verunreinigung der Flüsse auf dem Wege der Gesetzgebung entgegengewirkt werden müsse und geeignete Vorkehrungen zu treffen seien, um grösseren Uebelständen, welche bei der Zunahme der Population und Industrie unvermeidlich sind, in wirksamer Weise vorzubeugen.

Es ist die Aufgabe der öffentlichen Gesundheitspflege, die Fäcalstoffe zweckmässig wegzuräumen, aber von den Wasserläufen fern zu halten, damit auch dem Flusswasser seine grosse Bedeutung bewahrt bleibe und dessen Brauchbarkeit für die Wasserversorgung der Städte und Ortschaften in keiner Weise geschmälert werde.

Aus allen diesen Gründen müssen wir uns grundsätzlich dahin aussprechen, dass das Project der Abführung aller menschlichen Excremente in Cöln aus den Wasserclosets in die städtischen Canalisationsanlagen und durch diese in den Rhein in sanitätspolizeilicher Hinsicht dem grössten Bedenken unterliegt und unter den gegenwärtigen Verhältnissen auch nicht als Provisorium zu gestatten ist. Die Uebelstände, welche in den vorhandenen Abtrittsgruben bestehen und die Salubrität der Stadt Cöln gefährden (welche aber nach § 4 der Polizeiverordnung vom 10. Juli 1876 nicht einmal beseitigt werden würden, da die Abtrittsgruben darnach mit den Entwässerungsanlagen nicht verbunden werden dürften) verkennen wir ebenso wenig, wie das dringende Bedürfniss nach einer Abhülfe gerade dieser Uebelstände. Durch welche Mittel und Wege aber diese Abhülfe herbeizuführen ist, vermögen wir nicht weiter zu erörtern, weil es bisher noch an allen auf die systematische Entwässerung und Reinigung der Stadt Cöln hinzielenden Vorarbeiten fehlt."

Zunächst ist zu bedauern, dass in diesem Gutachten u. der sich darauf stützenden Ministerialentscheidung es nicht deutlich ausgesprochen ist, ob nur dasjenige städtische Canalwasser, welches die Abflüsse der Wasserclosets, also alle menschlichen Excremente aufgenommen hat, grundsätzlich von den Flüssen fern gehalten werden soll, oder auch das Abwasser der Städte mit sogen. Abfuhr. Zur Klärung dieser wichtigen Frage möge daran erinnert werden, dass 100,000 Menschen jährlich 3317 t Fäces liefern (vergl. Pol. J. **210.** 144), darin 48,9 t Stickstoff und 68,7 t Phosphate, entsprechend einem Werthe von 118,410 Mk., wenn 100 k Stickstoff zu 2 Mk., 100 k Phosphate zu 0,3 Mk. gerechnet werden; ferner 42,829 t Urin mit 348,2 t Stickstoff und 172,5 t Phosphate, entsprechend 748,150 Mk. Nun wird aber erfahrungsgemäss beim Stuhlgange nur etwa $^1/_6$ des Urins gelassen, $^5/_6$ gelangt in die Pissoire, Nachtgeschirre u. dgl., somit wohl fast ausnahmslos mit dem Waschwasser zusammen in die öffentlichen Canäle, da es gar nicht durchführbar ist, dass die Dienstboten beim Reinigen der Schlafzimmer Nachttopf und Schmutzwasser getrennt halten. In den Abtrittskübeln oder den Liernur'schen Vorrichtungen werden daher nur 10,455 t menschlicher Excremente mit 106,9 t Stickstoff gesammelt, welche unter Berücksichtigung des Kalis im Urin einem Werthe von etwa 244,000 Mk. entsprechen. Dagegen sind praktisch die übrigen 35,700 t Urin mit 290 t Stickstoff nicht von den Canälen fern zu halten; rechnet man dazu die sonstigen flüssigen Haus- und gewerblichen Abfälle, so stehen den gesammelten 107 t gut 500 t Stickstoff gegenüber, die nicht zur Abfuhr gelangen.

Zu demselben Resultate kommt man durch folgende Betrachtung. Rechnet man auf einen Einwohner 50 qm, so nimmt eine Stadt mit 100,000 Einwohnern einen Flächenraum von 5000 ha ein. Bei einer mittleren Regenhöhe für Deutschland von 67 cm giebt dies jährlich 3,350,000 cbm Regenwasser, von denen etwa 2,000,000 t den Canälen zufliessen, während das übrige einsickert oder verdunstet. Bezüglich des Hauswassers ist zu erwägen, dass, wo Wassermesser eingeführt sind, sich in Deutschland meist nur ein Wasserverbrauch von etwa 60 l ergeben hat, welcher aber an Orten ohne derartige Beschränkung 100 l übersteigt. Als Durchschnitt ist für Haus und Gewerbe ein Verbrauch von gut 150 l für den Kopf zu rechnen. Somit ist durch die Canäle abzuführen: Regenwasser 2,000,000, Haus- und Gewerbeabwasser 5,400,000, Urin 35,700, zusammen also 7,435,700 t. Nun enthält aber das Canalwasser aus 15 Städten ohne Wasserclosets im Durchschnitte 65 mg Stickstoff in 1 l, obige Menge daher rund 500 t; unter Berücksichtigung des Kalis und der Phosphorsäure entspricht dieses rund 1,200,000 Mk., während die durch Aborte gesammelten und durch geregelte Abfuhr möglicher Weise zu beseitigenden Excremente nur einen theoretischen Werth von 244,000 Mk. haben. Dem entsprechend hat denn auch die Untersuchung gezeigt, dass das Canalwasser aus 15 Städten mit Mistgruben im Durchschnitte fast genau dieselbe Zusammensetzung zeigte als aus 16 Städten mit Wasserclosets (Polyt. J. **211.** 226).

Wenn nun behauptet wird, die Krankheitskeime seien namentlich in den Fäces enthalten, daher müssten gerade diese von den Flüssen entfernt gehalten werden, so ist dagegen zu bemerken, dass Kranke den Abort nicht zu benutzen pflegen. Die Gefässe, welche die Abgänge der Kranken aufnehmen, müssen möglichst rasch entleert und gereinigt werden und dies geschieht eben wieder unter dem Hahne der Wasserleitung, so dass die Fäces der Kranken und kleinen Kinder gewöhnlich in die Canäle gelangen. Wenn demnach praktisch $^5/_6$ der faulenden Stoffe nicht von den Canälen entfernt gehalten werden, so wird vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege auch gegen das letzte Sechstel des Wasserclosets kein besonderes Bedenken erhoben werden können, da nur durch Wasserspülung die menschlichen Excremente sicher aus der Nähe der Wohnungen entfernt werden können, bevor sie in Fäulniss übergehen.

Sollen die Flüsse wirklich rein gehalten werden, nun so ist der Einlauf sämmtlicher Schmutzflüssigkeiten zu verbieten; es ist dann auch dafür zu sorgen, dass nicht jedes Dorf den durchfliessenden Bach als willkommenen Abzugscanal für die sämmtlichen flüssigen Abfälle benutzt, so dass unsere Flüsse schon von der Quelle an beschmutzt werden. Der Unterschied liegt nur darin, dass auf dem Lande jeder für sich die Verunreinigung vornimmt, während dies von den Städten durch einen Canal, also viel leichter in die Augen fallend geschieht.

Offenbar ist das Verlangen der wissenschaftlichen Deputation, die Canalwässer zu reinigen (was eben nur durch die Berieselung wirksam geschehen kann), bevor sie in die Flüsse abgeleitet werden, theoretisch durchaus berechtigt; ob aber das strenge Festhalten an diesem idealen Standpunkte augenblicklich gerade praktisch ist, erscheint zweifelhaft. Es giebt eben noch recht viel Orte, die wohl eine Reinigung und Trockenlegung des Bodens durch Canäle vornehmen wollen, die aber vor gleichzeitiger Anlage von Rieselfeldern zurückschrecken, sei es, dass dieselben augenblicklich nicht zu beschaffen sind, sei es aber auch, dass es den städtischen Behörden an Einsicht fehlt, dass die Besserung der Gesundheitsverhältnisse einer Stadt selbst mit den grössten finanziellen Opfern nicht zu theuer bezahlt ist (Pol. J. **211**. 223). Die Bewohner werden somit gezwungen, ihre gesammten Schmutzflüssigkeiten in Versickerungsgruben zu bringen und so den Boden, auf welchem ihre Häuser stehen, in abscheulichster Weise zu verunreinigen.

Die vorhin erwähnten Massen, welche auf dem Acker sehr rasch unschädlich gemacht würden, gehen in solchem durchsumpften Boden in Fäulniss über, die Fäulnissproducte aber verderben theils das Grundwasser, zum grössten Theile aber mischen sie sich der Grundluft bei und dringen damit in die Häuser. Es wird eben leider noch immer viel zu wenig beachtet, in welcher Weise unsere Häuser die Bodenluft ansaugen. Forster hat gezeigt, dass die Luft in einem Parterrezimmer 50 p. c. u. im 1. Stock noch 38 p. c. Kellerluft enthielt, dass somit die Luft in unseren Wohnungen in beständigem Verkehre mit der Kellerluft und somit auch mit der Grundluft unter unseren Füssen steht. Auch Pettenkofer* hebt hervor, dass die Zimmerluft namentlich im Winter 10 bis 15 p. c. Bodenluft enthält. Nun bedarf aber der Mensch täglich etwa 9000 l oder 11,5 k atmosphärische Luft zum Athmen; dass es da im hohen Grade schädlich sein muss, wenn diese Luft mit Fäulnissstoffen geschwängert ist, liegt auf der Hand.

Vor allen Dingen ist es daher nöthig, dass die Städte selbst rein werden, was eben wirksam nur durch eine gute Canalisation geschehen kann. Wo daher eine Stadt an einem grösseren Flusse liegt, möge man ihr doch ja die Ausführung einer allgemeinen Canalisation dadurch erleichtern, dass sie ihre Abwässer (mit oder ohne Wasserclosets) vorläufig in den Fluss lassen darf. Inzwischen würde es dann in

---

* Vorträge über Canalisation und Abfuhr, S. 24 und 74

hohem Grade wünschenswerth sein, wenn das Reichsgesundheitsamt die deutschen Flüsse untersuchte, namentlich auch den Einfluss der städtischen und Industrie-Abfallstoffe* auf das Flusswasser genau feststellte und auf Grund der so erhaltenen Resultate allmälig auf die allgemeine Durchführung der Berieselung hinwirkte. Vorläufig ist es jedenfalls viel besser, ein Fluss wird etwas mehr, als es bisher schon geschieht, verunreinigt, selbst wenn einige Fische absterben sollten, als dass in Folge der mangelnden Canäle jährlich Tausende von Menschen hinsiechen. (Pol. Journ. **227.** 401.)

---

*Vergl. Ferd. Fischer, Verwerthung der städtischen und Industrie-Abfallstoffe, mit besonderer Rücksicht auf Desinfection, Städtereinigung u. Berieselung. (Leipzig, 1877. Quandt u. Händel.)

Kleine Mittheilungen.

Japanesisches Porcellan, von C. W. Gümbel. Bekannt ist Japan wegen seines Reichthums an dem für Töpferei brauchbaren, ganz vorzüglichen Rohmateriale, welches dasselbe in den Stand setzt, die mit Recht viel bewunderten Porcellangegenstände zu erzeugen. Den Mittelpunkt dieser Porcellanmanufactur bildet die Stadt Arita in der Provinz Hizen. In einem sehr kleinen Umkreise um diese Stadt finden sich alle nothwendigen Materialien in so vorzüglicher Güte, dass man sie einfach fein gepulvert und geschlämmt, ohne weitere Mischung, zu den feinsten Sorten, dem sog. Eierschalenporcellan, verwenden kann. Anders verhält sich das Material aus den mittleren Theilen von Nippon, wo Granit vorherrscht, in den Provinzen Owari, Yamshiro und auf der Insel Awajishima, Hiago gegenüber, wo die Lagen aus einer der böhmischen ähnlichen Erde bestehen. Zur Herstellung von zu Porcellan dienender Masse vermengt man dasselbe mit kieselsäurereicheren und feldspathigen, aus anderen Gegenden stammenden Erdarten. Merkwürdiger Weise sind diese Materialien bis jetzt petrographisch noch nicht und chemisch kaum noch genauer untersucht. Folgende Mittheilungen beziehen sich auf ein Material aus der Umgegend von Arita. Diese Masse zeichnet sich durch ihre vorherrschend steinige, nicht erdige Beschaffenheit aus und gleicht in sechs Proben einem weissen oder schwach gelblich gefärbten Thonstein (Felsittuff), besitzt eine ziemliche Härte, etwa wie ein Ziegelstein, ist compact, nicht porös und anscheinend ganz gleichartig zusammengesetzt, ohne bemerkbare Einsprengungen von Mineralien, und nur eine Probe ist zerreiblich weich und gleicht unserer Porcellanerde. Das steinharte Material, wir wollen es der Kürze wegen Porcellanstein, im Gegensatze zu Porcellanerde, nennen, besteht nach den daraus hergestellten Dünnschliffen bei mikroskopischer Untersuchung aus einer ziemlich wasserhellen Hauptmasse, die mit einer grossen Menge feinster Staubtheilchen, kleinster Körnchen, Bläschen, Nädelchen und unregelmässigen Splitterchen mehr oder weniger vermengt ist. Sie hat keine eigentlich erkennbare krystallinische Zusammensetzung, zeigt aber im polarisirten Lichte die bekannten, conglomeratartig fleckigen Farben, die krystallinisch zusammengesetzten Gesteinen eigen zu sein pflegen. Amorphe Beimengungen wurden keine in bemerkenswerther Menge beobachtet. Dagegen schwimmen in dieser Hauptmasse, bei den einen Sorten häufiger, bei den anderen seltener, kleine Häufchen oder körnig zusammengesetzte Graupen, die sich als aus kleinen rundlichen Körnchen zusammengeballte, unregelmässige, bald längliche, bald zackig aus- und einspringende Flocken von opaker Beschaffenheit erweisen. Daneben zeigen sich einzelne unregelmässig umgrenzte Partien der Hauptsache nach mehr gleichartig zusammengesetzt in gelblichem Farbentone. Mit Ausnahme kleinster, wasserheller, kurzer Splitter werden keine Mineralausscheidungen — etwa von Quarz, Feldspath oder Glimmer — wahrgenommen; nur finden sich in den meisten Proben kleine Schwefelkieskryställchen, die zuweilen zu Häufchen vereinigt sind oder zersetzt gelbliche Flecken oder Striche verursachen. In einzelnen Steinen bemerkt man eine rundliche Absonderung und parallele Streifung, die an eine variolithische Textur erinnert. Das Ganze gleicht in auffallendster Weise einem Felsit- oder Trachyt-Thonsteine, wie solche sich in der Nähe von Phorphyr und in Ungarn in den trachytischen Gebieten einzustellen pflegen. Diese steinharten Porcellansteine scheinen der japanesischen wie chinesischen Porcellanfabrication eigen zu sein. Die porcellanerdeähnlichen, weichen, erdigen Substanzen dürfen nur als Beimengung zu den anderen festeren Sorten dienen. Diese erdige Masse besteht übrigens aus ähnlichen krystallinischen, wasserhellen und opaken körnigen Theilchen, wie die steinige; nur sind diese lockeren Theile nicht durch eine Grundmasse fester verbunden. Einen Hauptantheil an der Zusammensetzung dieses Materiales scheint Kieselerde in krystallinischem Zustande oder als Thonerdesilicat zu nehmen. Denn nach des Vfs. Versuchen vermag kochende Kalilauge nur ein Minimum von Kieselerde auszuziehen, wie es der Fall sein müsste, wenn die Masse Kieselerde in amorphem Zustande enthielte. Mit dieser Annahme einer thonsteinähnlichen Natur des Materiales

stimmt auch die chemische Analyse gut überein. In dieser Richtung besteht das Charakteristische dieser Substanzen in ihrem Reichthume an Kieselsäure und ihrer Armuth an Wasser. Bis jetzt ist nur eine einzige Analyse eines japanesischen Materiales in die Oeffentlichkeit gebracht, nämlich die MALAGUTI's in Sèvres (A):

Proben	A	I	II	III	IV	V	VI
Kieselerde . . .	75,90	70,74	77,35	83,00	80,00	79,73	49,25
Thonerde . . .	20,00	21,75	14,27	11,60	12,00	12,45	38,89
Eisenoxyd . . .	—	2,02	2,11	0,70	0,50	0,67	1,14
Manganoxydul . .	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Kalk . . .	0,60	0,72	0,15	—	0,03	0,61	0,15
Magnesia . . .		0,02	0,29	0,18	0,25	0,14	0,36
Kali . . .	3,50	3,23	1,78	1,90	2,40	1,71	2,01
Natron . . .		2,43	0,32	0,09	0,57	0,27	0,39
Titan, Schwefel etc. in verschiedenen Materialien	—	—	1,09	Spur	0,60	0,38	0,65
Wasser	—	—	2,76	2,43	3,00	2,24	5,90
	100,00	100,91	100,12	100,60	99,15	98,20	98,74.

I. Gutes japanesisches weisses Porcellan, II. Porcellanstein mit deutlichen Schwefelkiestheilchen, III. etwas gelblicher Porcellanstein, IV. blendend weisser Porcellanstein, V. schwefelkieshaltiger Porcellanstein, VI. blendend weisse, weiche, zerreibliche Porcellanerde, welche der europäischen sehr ähnlich ist, aber doch beträchtlich weniger Wasser enthält.

Im Allgemeinen ist die Zusammensetzung eine ziemlich wechselnde, aber bietet doch nicht grössere Verschiedenheiten, als sie bei Gesteinsarten vorzukommen pflegen. Vergleicht man das Ergebniss der Analysen des Rohmateriales mit jener des fertigen gebrannten Porcellans (I), so wird es auf den ersten Blick klar, dass man das letztere nur durch eine Vermengung des durch Pochen und Schlämmen aus dem Porcellanstein gewonnenen Thones mit jenem der natürlichen weichen Porcellanerde (VI) darstellen kann. Man müsste etwa 2 Thle. der ersteren Art mit 1 Thl. der zweiten Art mengen. Um aber einen so hohen Gehalt an Alkalien zu erzielen, muss sehr wahrscheinlich noch Feldspathpulver zugesetzt oder aber auch, wie dies in China zu geschehen pflegt, ein Zusatz von Kalk genommen werden, den man in China mit Farrenkrautstengeln brennt, wahrscheinlich um das Alkali der Asche der letzteren mitbenutzen zu können. Das geformte und getrocknete Porcellan wird dann in kleinen Oefen gebrannt. Es zeichnet sich gegenüber dem im Bruche etwas röthlich schimmernden chinesischen Porcellan das japanesische durch eine blendend weisse Farbe und schöne weisse Glasur aus, die durch lebhafte Farben der angebrachten Malereien noch besonders gehoben wird. Doch ist die Malerei meist dünn, springt ab und ist deshalb nicht sehr dauerhaft. (Pol. J. **227**. 500.)

Eine neue Methode Werkblei zu reinigen und zu entsilbern, von ROSWAG und GRAEY. Dieser Process zerfällt in folgende Operationen. 1. Das in einem Kessel eingeschmolzene Werkblei wird der Wirkung eines Luftstromes von 3—4 Atm. Pressung ausgesetzt, welcher durch senkrecht stehende Röhren, die 4—5 Zoll über dem Boden des Kessels einmünden, in das Metallbad eingeleitet wird. Fast alle Unreinigkeiten des Bleies werden dadurch oxydirt, sammeln sich als Schaum an der Oberfläche und werden abgezogen. Man setzt dies so lange fort, bis das Blei beim Abkühlen eine violet bläuliche Farbe annimmt und seine Sprödigkeit verloren hat. 2. Das so gereinigte Werkblei wird dem gewöhnlichen Entsilberungsverfahren mittels Zinks unterworfen. Der Zinkschaum kann ausgesaigert werden, um überschüssiges Blei daraus zu entfernen. 3. Nach der Entsilberung wird das Blei nochmals wie sub 1 mit comprimirter Luft behandelt, um die letzten Antheile von Zink abzuscheiden, bis wiederum die bläulich-violette Farbe die Reinheit und Geschmeidigkeit des Bleies anzeigt. 4. Der silberhaltige Zinkschaum von der 2. Operation wird mit Salzsäure behandelt (Vorsicht wegen etwa entwickelten Arsenwasserstoffes), bis sich alles Zink aufgelöst hat. Sollte sich etwas Blei dabei mit gelöst haben, so wird dieses mit Zink wieder ausgefällt und kommt zu dem silberhaltigen bleiischen Rückstande. Nachdem derselbe ausgewaschen, wird er eingeschmolzen und 5. durch Einleiten von Luft das noch darin enthaltene Blei zu Glätte oxydirt. Bleibt noch unoxydirtes Blei zurück, so wird die Operation wiederholt, bis alles in Glätte verwandelt ist. Die so erhaltene Glätte enthält die ganze Menge Edelmetalle (Silber, Gold). 6. Die Glätte wird mit Holzessigsäure gelöst, wobei das Silber auf dem Boden des Gefässes zurückbleibt, manchmal mit etwas Blei vermengt, welches dem Oxydationsprocesse entgangen ist. Mit dem Einschmelzen und Feinen des Silbers ist dann das Verfahren beendigt. (B - und Hüttenm.-Z. **37** 79.)

Ueber den wirksamen Stoff im Persischen Insectenpulver (Pyrethrum carneum), von ROTHER. Vf. schreibt die Wirksamkeit des Insectenpulvers einer Säure oder richtiger einem Glykosid zu, welches er *Persicin* nennt. Es ist braun, unkrystallisirbar, riecht nach Honig und wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Zucker und *Persiretin* zersetzt. Mit Kali giebt es ein neu-

trales amorphes und ein saures krystallisirbares Salz. Das Persiretin verhält sich gleichfalls wie eine Säure. Es ist braun, in Wasser wenig, in Alkohol und Alkalien mit brauner Farbe löslich. Ausserdem enthält das Insectenpulver noch eine ölige Harzsäure, Rother's Persiceïn. Sie hat den Geruch des Pulvers und einen bitterlichen Geschmack, löst sich in Aether, Alkohol, Benzin und Alkalien, nicht in Chloroform. Ein Alkaloid konnte R. im Insectenpulver nicht entdecken. Dagegen hat Bellesme nach einer zur Darstellung von Alkaloïden gebräuchlichen Methode einen krystallinischen Körper daraus gewonnen, der die toxischen Eigenschaften desselben in hohem Grade besitzt. Das flüchtige Oel des Pyrethrum corneum ist nach ihm wirkungslos. (Arch. Pharm. [3] 12. 78.)

Ueber den insecticidischen Bestandtheil der Blüthen von Pyrethrum corneum und roseum, von Hager. Nach des Vf's. Versuchen wird diese Wirkung durch zwei Substanzen bestimmt. Die erste Substanz ist ein dem Trimethylamin verwandter Stoff, welcher sich in den Blüthen an eine Säure gebunden vorfindet. Da nur eine sehr geringe Menge dieser Substanz an Salzsäure gebunden zu Gebote stand, konnte man nur die Wirkung auf Fliegen beobachten. Als es mit Kalilauge übergossen und eine Fliege darüber gehalten wurde, machte diese krampfhafte Bewegungen. Der andere weit wichtigere und momentan wirksame Theil sind die Harzdrüschen an den Röhren der Blüthchen im Verein mit den stachligen Pollenkörnchen. Der Staub jener Harzdrüschen und diese Pollenkörnchen haften energisch dem Körper der Insecten an, stäuben in die Falten und Gliederfugen der Insecten hinein und wirken wahrscheinlich nur heftig reizend. Fast wirkunglos ist ein wässriger oder schwach weingeistiger Auszug aus dem persischen Insectenpulver, was nach dem Gesagten erklärlich ist. Ebenso kann die Tinctur das trockne Insectenpulver niemals vollständig ersetzen. (Pharm. Centralh. 19. 74.)

Technische Notizen.

Destillation von Anthracen (durch Einspritzen von leichten Petroleumdämpfen), von Sam. Cabot. (Amer. Pat. Nr. 184142; Ber. Chem. Ges. 11. 422.)

Herstellung künstlicher Steine, von Zernikow. Erhitzen einer Mischung von Kalk u. Sand mit Dampf unter Rühren auf 120°. Fortgesetztes Erhitzen des Kessels von Eisen 12 Tage lang, Befreiung der Masse von überschüssigem Wasser und Formung. (Deutsches Pat. Nr. 502 v. 2. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 421)

Herstellung künstlicher Pflastersteine, von Ed. Braun. (D. P. Nr. 503 vom 3. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 421.)

Darstellung von Nickel aus Neu-Caledonischen Erzen, von H. Parkes. Behandlung der Erze mit conc. Schwefelsäure, welche etwas Salpeter-, Salz- oder Flusssäure enthält; Auslaugen des Productes und Abscheidung des Nickels aus der Lauge auf bekannten Wegen. Oder Schmelzen der Erze mit Blei oder Zink oder deren Oxyden, Reduction mit Kohle, Auflösen der Legirung u. Scheidung in bekannter Weise. (Engl. Pat. Nr. 910; Ber. Chem. Ges. 11. 420.)

Darstellung von Soda aus Natriumsulphid, von Henr. Bollmann Condy. (Eng. Pat.) Durch Reduction von Natriumsulphat erhält man Natriumsulphid, welches durch Kohlensäure in Dicarbonat umgewandelt wird. Der dabei entweichende Schwefelwasserstoff wird entweder zu schwefliger Säure verbrannt oder zur Gewinnung von Schwefel oder von Schwefel und Schwefeleisen in einer Eisenleitung gelöst. Im letzteren Falle wird die entstandene Eisenchlorürlösung mit Magnesia gefällt und der Oxydulniederschlag in Salzsäure gelöst. Diese gewinnt man aus dem Chlormagnesium durch Abdampfen der Lösung und Behandeln der trocknen Masse mit Dampf. Will man Bittersalz darstellen, so setzt man Ferrisulphat an Stelle des Eisenchlorides. (Ber. Chem. Ges. 11. 523.)

Abänderung des Hargreaves-Verfahrens zur Darstellung von Sulphat, von Storr Best und Rich. Morris. (Engl. Pat.) (Ber. Chem. Ges. 11. 524.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 24. **Chemisches Central-Blatt.** 12. Juni 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Einwirkung von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Zinns, Siliciums und Bors, von BERTHELÓT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Stefan, Ueber die *Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol.* Wird Kohlensäure von der atmosphärischen Luft durch einen Flüssigkeitscylinder abgesperrt, so diffundirt dieselbe durch die Flüssigkeit in den äusseren Raum. Wird die Kohlensäure unter constantem Drucke gehalten, so stellt sich ein Beharrungszustand ein. Die in der Zeiteinheit austretende Kohlensäuremenge ist dem Querschnitte des Flüssigkeitscylinders direct, seiner Länge verkehrt proportional. Die Dichte der Kohlensäure nimmt von der inneren Grenzschicht der Flüssigkeit, welche mit Kohlensäure gesättigt ist, bis zur äusseren Grenzschicht gleichförmig ab. Die durch die Einheit des Querschnittes in der Einheit der Zeit gehende Kohlensäuremenge ist dem Dichtigkeitsgefälle proportional, der Proportionalfactor ist der Diffusionscoëfficient und lässt sich aus solchen Beobachtungen bestimmen. Eine zweite Methode seiner Bestimmung besteht in der Beobachtung des Eindringens der Kohlensäure in einen Flüssigkeitscylinder von grosser Länge. Die vom Beginne des Versuches bis zu einer bestimmten Zeit in die Flüssigkeit eingetretene Gasmenge ist der Quadratwurzel aus dieser Zeit proportional. Die Geschwindigkeiten, mit welchen Gase in Flüssigkeiten sich verbreiten, sind von derselben Ordnung, wie die Geschwindigkeiten, mit welchen Salze in ihren Lösungsmitteln diffundiren. Der Diffusionscoëfficient der Kohlensäure im Wasser ist nahe so gross, wie jener des Chlorkaliums. Der Coëfficient für die Diffusion der Kohlensäure im Alkohol ist doppelt so gross. Sauerstoff und Stickstoff diffundiren in beiden Flüssigkeiten schneller als die Kohlensäure, die grösste Diffusionsgeschwindigkeit aber kommt dem Wasserstoffgase zu. Die Eigenthümlichkeiten, durch welche die Gase in Bezug auf die Grösse ihrer Molecularbewegung im freien Zustande charakterisirt sind und welche insbesondere bei der Diffusion der Gase durch poröse feste Körper auftreten, besitzen die Gase auch noch im Innern der Flüssigkeiten, von welchen sie absorbirt sind. Jene Wechselwirkung zwischen den Gasen und den Flüssigkeiten, in Folge welcher die verschiedenen Gase von einer und derselben Flüssigkeit in verschiedenem Masse absorbirt werden, nimmt auf die Geschwindigkeit der Diffusionsbewegung keinen Einfluss, die grössere oder geringere Absorptionsfähigkeit des Gases bestimmt nur in jedem gegebenen Falle die Dichte des Diffusionsstromes. (Wien. Anz. 1878. 68.)

A. Ritter, Ueber die *Temperaturfläche des Wasserdampfes.* (Ann. Phys. Chem. [N.F.] **3.** 447.)

E. Riecke, Versuch einer Theorie der *elektrischen Scheidung durch Reibung.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 414.)

F. Braun, Bemerkungen über die *unipolare Leitung der Flamme.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3.** 436.)

E. Elsässer, Ueber eine *Elektrolyse mit Wasserstoffentwickelung an beiden Polen.* Eine genauere Wiederholung der früheren Versuche des Vfs. (1877. 145) mit Berücksichtigung der Bemerkungen, welche BARTZ (1877. 209) dagegen gemacht hat. (Ber. Chem. Ges. **11.** 587.)

Gouy, Ueber die *Transparenz der gefärbten Flammen.* (C. r. **86**. 878.)

H. Dufet, Ueber die *Variation der Brechungscoëfficienten in isomorphen Salzgemengen* (C. r. **86**. 881.)

H. W. Vogel, Ueber die *Wandlung der Spectren verschiedener Farbstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 622.)

J. Fröhlich, *Einführung des Princips der Erhaltung der Energie in die Theorie der Diffraction.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 376.)

F. Claes, Ueber die *Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen.* (Ann. Chem. Phys. [N. F.] **3**. 389.)

3. Anorganische Chemie.

L. Meyer, Ueber das *Atomgewicht des Berylliums.* Vf. erhebt Zweifel gegen die Angaben von Nilson und Petterssон S. 274. (Ber. Chem. Ges. **11**. 576.)

M. M. P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen.* 7. Thl. (vergl. 1877. 450). In dieser Arbeit beschreibt Vf. zuerst die beiden Oxalate $Bi_2 3 C_2 O_4 . 6 H_2 O$ und $Bi_2 C_4 O_8$. Dann führt er einige Versuche über die Bildung der sogen. Wismuthsäure an. Er neigt der Ansicht zu, dass die höheren Oxyde des Wismuths einen äusserst schwach sauren Charakter haben. Schliesslich beschreibt er einige Beobachtungen über das Wismuthjodür. Die Oxydation desselben an der Luft in geschmolzenem Zustande erfolgt sehr viel langsamer als die des entsprechenden Chlorides oder Bromides. (Chem. N. **37**. 130.)

4. Organische Chemie.

Le Bel und **Greene**, Neue Methode zur *Darstellung von normalem Dimethyläthylen.* Die Vff. suchten festzustellen, ob man durch Anwendung des Verfahrens von Etard (S. 243) zu einem normalen Butylen gelangen kann. Sie erhitzten in einer Quecksilberflasche 500 g Chlorzink und liessen tropfenweise Butylalkohol einfliessen. Die durch diese Reaction entwickelten Gase passirten zuerst einen geräumigen Ballon und dann mehrere, die mit verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser) gefüllt waren. Letztere hält den grössten Theil des Isodimethyläthylens zurück. Das aus diesen Waschröhren austretende Gas, welches immer noch eine gewisse Menge Isodimethyläthylen enthielt, wurde in Brom geleitet und das getrocknete Bromid 4 Mal fractionirt. Unter Anwendung von 1 kg Butylalkohol erhielt man mehr als 1 kg rohes Bromid, welches in drei Fractionen getrennt wurde: 145—152°, 152—154° und 154—160°. Die letzte Fraction bildet $^3/_5$ des gesammten Flüssigkeitsgemenges; bei 160° bleibt fast nichts zurück, woraus hervorgeht, dass bei der Reaction kein Aethylvinyl, dessen Bromid bei 166° destillirt, gebildet worden ist. Die Fraction 154—160° besteht zum grössten Theile aus CH_2—$CHBr$—$CHBr$—CH_2, welches bei 156° siedet; aber es ist unmöglich, es durch Fractioniren vollständig von dem Bromid, CH_2Br—CBr—$(CH_3)_2$, dessen Siedepunkt 148° ist, zu trennen; da, wie erwähnt, zwischen 160 und 170° nichts mehr überdestillirt, so ist der Kohlenwasserstoff, CH_2—$CH \equiv CH$—CH_3, der einzige aus der normalen Reihe, welcher bei dieser Reaction entsteht. Um dieses normale Dimethyläthylen in reinem Zustande zu erhalten, wurde das Bromid mit Natrium behandelt, wobei eine sehr heftige Reaction eintrat. Mitunter verlief dieselbe in kleinen im Oelbade erhitzten Ballons ganz gefahrlos; in anderen Fällen vollendete sie sich unter Explosion und theilweiser Verbrennung. Hierbei wurde an verschiedenen Stellen der Ballons eine blaue Phosphorescenz beobachtet. Am besten ist es, diese Reaction zuerst in langen Probirröhren vorzunehmen, dann das Natrium und das gebildete Bromnatrium in einen grösseren Ballon zu bringen und neues Bromid und Natrium hinzuzufügen. Das Bromnatrium scheint eine allzu heftige Reaction zu verhindern. Die Gase wurden nun von Neuem durch den genannten Waschapparat und dann durch zwei grosse Ballons mit conc. Jodwasserstoffsäure geleitet, in denen sich Butylenjodhydrat bildete. Dieses siedete nach dem Rectificiren bei 118—121° und bestand nur aus secundärem Butyljodid; das tertiäre Jodhydrat destillirt bei 98° unter Dissociation. — Die Bildung von normalem Dimethyläthylen durch Einwirkung von Chlorzink auf Butylalkohol bei hoher Temperatur steht hiernach ausser Zweifel. Da nun aber dieses Gas sich nicht bildet, wenn man Gährungsbutyljodid durch alkoholisches Kali zersetzt, so findet bei jener Reaction eine Umlagerung statt. Die anderen Methoden zur Darstellung des normalen Dimethyläthylens bestehen darin, den Erythrit mit Jodwasserstoffsäure oder das Allylchlorid mit Zinkmethyl zu behandeln. Die obige Methode ist viel einfacher und bequemer, da der Butylalkohol leicht zu haben ist. — Man kennt zwei normale Butylene, d. h. solche, bei denen die Kohlenstoffatome höchstens mit 2 anderen verbunden sind. Wenn sich diese Kohlenwasserstoffe mit einer Wasserstoffsäure verbinden, so nimmt man an, dass letztere so in die Constitution des Körpers eintritt, dass ihr Wasserstoff und ihr Halogen dieselbe Rolle spielen, wie die Wasserstoffatome im Butan, welches die entsprechende gesättigte Verbindung ist, d. h. dass alle mit demselben Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatome dieselbe Bedeutung haben, welches auch

ihre Abstammung sein möge. Hieraus folgt, dass die Jodhydrate dieser Butylene, des Aethylvinyls, $CH_3-CH_2-CH=CH_2$, und des normalen Dimethyläthylens, $CH_3-CH=CH-CH_3$, dasselbe Jodhydrat, $CH_3-CH_2-CHJ-CH_3$, liefern, während nach der umgekehrten Annahme, der zufolge der Wasserstoff des Jodwasserstoffes eine besondere Rolle spielt, zwei verschiedene Producte entstehen müssten, wonach es wahrscheinlich wäre, dass aus diesen Jodhydraten die Butylene regenerirt werden könnten, aus denen sie entstanden sind. Die Vff. haben nun die beiden Butylene einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Normales Dimethyläthylen gab ein bei 118—121° siedendes secundäres Jodhydrat, welches seinerseits ein bei 156—158° siedendes Bromid lieferte, was schon vor längerer Zeit von DE LUYNES und SALET constatirt worden ist. Was das Aethylvinyl betrifft, so besassen die Vff. dasselbe als Bromid, erhalten aus den pyrogenen Olefinen. Diese Verbindung war, obgleich sie bei der Analyse einen gut stimmenden Bromgehalt ergab, noch nicht völlig rein; sie enthielt ein wenig normales Dimethyläthylenbromid und Spuren von Amylen- u. Propylenbromid. Indessen ist jedenfalls das bei 156°, also 10° niedriger siedende Bromid als das des Aethylvinyls, bei der Destillation grösstentheils beseitigt worden, denn die grösste Menge der Substanz destillirte zwischen 164 und 170° über. Dieses Bromid wurde nun in derselben Weise behandelt wie vorher; die Reaction mit Natrium ist ebenso heftig, aber weniger ungleich; das Waschen mit verdünnter Schwefelsäure wurde unterlassen und das Gas direct in conc. Jodwasserstoffsäure geleitet. Auf diese Weise wurden 67 g Jodhydrat erhalten, welches nach zweimaliger Rectification zwischen 118 und 121° überging; eine kleine Menge Jodwasserstoffamylen (Siedep. 120°) wurde beseitigt. Das Jodhydrat ist daher identisch mit dem des normalen Dimethyläthylens; durch alkoholisches Kali wurde hierauf das Butylen regenerirt und dasselbe wieder in das Bromid verwandelt. Drei Viertheile dieses Productes gingen bei der zweiten Destillation zwischen 153 und 160° über und nur ein kleiner Theil destillirte höher, doch nicht zwischen 160 und 170° wie das ursprüngliche Bromid, sondern über 170°. Es war also Amylenbromid. Hieraus lässt sich bestimmt schliessen, dass das Bromid von 166° nicht wieder regenerirt worden ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 306.)

E. Erlenmeyer, Zur Geschichte der *Aethylenmilchsäure*. Vf. beschreibt eine Reihe von Versuchen, welche zum Zwecke hatten die von WISLICENUS im J. 1863 erhaltene Aethylenmilchsäure darzustellen, doch wollte es ihm weder nach den von W. selbst noch nach der von LINNEMANN angegebenen Methode gelingen. (Ann. Chem. **191**. 162.)

F. Allihn, *Einwirkung von Sulphurylchlorid auf Acetessigäther*. Gleiche Moleküle beider geben *Acetmonochloressigäther*:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + SO_2Cl_2 = CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5 + SO_2 + HCl.$$

Unter Anwendung von 2 Mol. Sulphurylchlorid auf 1 Mol. des Aethers entsteht der *Acetdichloressigäther* von CONRAD (1877. 372):

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 2SO_2Cl_2 = CH_3.CO.CCl_2.COOC_2H_5 + 2SO_2 + 2HCl.$$

Nach CONRAD giebt der Acetdichloressigäther beim Verseifen mit Kalilauge (nicht wie der Acetessigäther Aceton, Kohlensäure und Alkohol), sondern nur organische Säuren. Auch der Acetmonochloressigäther verhält sich, wie Vf. gefunden hat, in dieser Weise. (Ber. Chem. Ges. **11**. 567.)

Iwan Kamenski, Ueber die *Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze*. Guanidincarbonat giebt mit 3 Mol. Brom ein Bromderivat, dessen Zusammensetzung nicht genau festgestellt werden konnte. Aus gleichen Molekülen Brom erhielt man eine Verbindung, welche wahrscheinlich Monobromguanidin, CN_3H_4Br, ist. Durch Einwirkung von jodhaltiger Jodwasserstoffsäure wurde ein krystallisirtes Product von der Zusammensetzung $CN_3H_5HJ + J_2$ erhalten. Es gelang auch ein analoges Chlorderivat, CN_3H_4Cl, darzustellen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 619.)

L. Barth, Ueber einige *Thymolderivate*. Aus Thymol werden durch schmelzendes Kali vier Säuren gebildet: Die bereits bekannte Oxybenzoësäure und die jüngst von BURKHARDT beschriebene Oxyterephtalsäure; ferner eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$, welche Vf. *Thymoloxycuminsäure* nennt, von gleicher Zusammensetzung wie die von CAHOURS aus Amidocuminsäure dargestellte *Oxycuminsäure*, und endlich eine Säure $C_{10}H_{10}O_5$, *Thymolsäure* genannt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 567.)

Albright, Morgan und **Woolworth**, Ueber die *Einwirkung von Aethylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium*. Die Vff. haben unter Anwendung der Methode von FRIEDEL und CRAFTS verschiedene Aethylderivate des Benzols dargestellt, welche bei der ersten Destillation zwischen 90 und 286° übergingen. Hieraus konnte ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des *Hexäthylbenzols** isolirt werden, welcher in monoklinen Prismen krystallisirt, bei 123° schmilzt, bei 286° siedet u. schon unterhalb seines Schmelz-

---

*FRIEDEL und CRAFTS haben durch Einwirkung von Methylchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium *Hexamethylbenzol* erhalten. Dieselben sind mit der Untersuchung desselben beschäftigt.

punktes sublimirt. Die Vff. sind mit einer genaueren Untersuchung dieses Körpers beschäftigt. (C. r. **86**. 887.)

C. Friedel und **J. M. Crafts**, *Directe Verbindung von Sauerstoff und Schwefel mit Benzol und Toluol.* In verschiedenen früheren Publicationen haben die Vff. über eine Methode berichtet, welche darin besteht, in Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung von Chloraluminium ein oder mehrere Wasserstoffatome durch kohlenwasserstoff- und sauerstoffhaltige Gruppen oder auch durch Elemente zu substituiren. Sie haben diese Reaction dadurch erklärt, dass sie annahmen, das Chloraluminium reagire auf den Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Bildung einer metallorganischen Verbindung $C_6H_5.Al_2Cl_5$, welche durch die Vereinigung der Reste beider Moleküle entsteht. Auf diese Verbindung würden dann die verschiedenen gechlorten Verbindungen einwirken unter Entstehung complexer Kohlenwasserstoffe, Aceton etc. und Regeneration von Chloraluminium. Bis jetzt hat diese Hypothese noch nicht verificirt werden können; aber alle beobachteten Thatsachen stehen mit ihr in Einklang. In der vorliegenden Mittheilung bringen die Vff. einige neue Beobachtungen, welche sich auf Reactionen ganz anderer Art beziehen, die aber ebenfalls eine unmittelbare Folge der genannten Hypothese sind. Man weiss, dass gewisse metallorganische Verbindungen, z. B. Zinkäthyl, welche sehr begierig sind, sich mit Sauerstoff zu verbinden, dieses Element unter Entstehung von Aethylaten fixiren, wenn man sie mit demselben unter solchen Bedingungen in Berührung bringt, dass sie nicht Feuer fangen können:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2O + Zn(OC_2H_5)_2.$$

Nach Allem, was man von den Eigenschaften des Alluminiumäthyls weiss, müssen sich die metallorganischen Verbindungen des Aluminiums ähnlich erhalten. Dies veranlasste die Vff., die Einwirkung von Sauerstoff oder Luft im trocknen oder feuchten Zustande auf Benzol und Toluol unter Mitwirkung von Chloraluminium zu studiren. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von trocknem Sauerstoff durch Benzol, welches mit Chloraluminium versetzt ist, so findet eine Absorption des Gases statt, doch ist die Reaction unter diesen Bedingungen langsam und die Menge der entstandenen sauerstoffhaltigen Verbindung sehr gering. Man erhält weit mehr davon, wenn man einen Sauerstoff- oder auch blos einen Luftstrom durch die Mischung leitet und diese dabei bis nahe zu ihrem Siedepunkte erhitzt. Nachdem die Einwirkung hinreichend lange fortgesetzt worden ist, giesst man das Gemenge in Wasser, um das Chloraluminium und die metallorganischen Verbindungen, die sich dabei gebildet haben können, zu zersetzen. Die aufschwimmende ölige Schicht giebt bei der Destillation zuerst eine gewisse Menge nicht angegriffenen Benzols und hinterlässt nicht destillirbare Producte von schöner rother Farbe, welche sich mit rother Farbe in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, aber nicht in Alkohol, Essigsäure und Wasser lösen. Die Vff. werden die Untersuchung dieses Gemenges, welches jedenfalls Phenolderivate enthält, weiter fortsetzen. Die wässerige Flüssigkeit giebt mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt eine ätherische Lösung, welche nach dem Abdampfen völlig reines Phenol hinterlässt, das in langen kaum zerfliesslichen, bei 192° siedenden Nadeln krystallisirt. Hieraus folgt, dass durch directe Einwirkung von Sauerstoff auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium in der That Phenol entsteht. Diese Reaction ist leicht zu verstehen, wenn man die Bildung der eben erwähnten metallorganischen Verbindung annimmt; diese fixirt dann Sauerstoff, um ein Phenat des Pentachloraluminiums zu bilden, welches letztere sich durch Wasser unter Abscheidung von Phenol zersetzt:

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + O = C_6H_5O,Al_2Cl_5;\ C_6H_5OAl_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5OH + (OH)Al_2Cl_5.$$

Das *Toluol* verhält sich ganz ähnlich wie das Benzol und giebt bei 200° siedendes *Kresol*, $C_6H_4(CH_3)OH$. Die höheren Condensationsproducte, welche hierbei entstehen, sind nicht wie beim Benzol roth, sondern braun.

Diese Beobachtungen waren Veranlassung, auch die Einwirkung des Schwefels zu versuchen. Die Vff. fanden, dass der Schwefel bei Gegenwart von Chloraluminium und bei einer Temperatur von 75—80° leicht auf Benzol reagirt, wobei sich unter Entwickelung von Chlor- und Schwefelwasserstoff mehrere schwefelhaltige Derivate des Benzols bilden. Das erste, obwohl nicht das reichlichste, ist das *Phenylmercaptan*, C_6H_5SH. Es siedet bei 170 bis 173° und giebt mit Quecksilberchlorid eine krystallinische Verbindung. Mit Jod behandelt geht es in eine krystallinische Masse von Phenyldisulphid über. Es löst sich in Schwefelsäure unter Blaufärbung. Zu gleicher Zeit bildet sich das *Phenylsulphid*, $(C_6H_5)_2S$, welches bei 288° siedet, und endlich noch ein krystallinischer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslicher Körper, welcher alle Eigenschaften der von Strenhouse durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol erhaltenen und von Graebe näher untersuchten Verbindung besitzt. Die Genannten gaben ihr die Formel $2(C_6H_4)S$ und den Namen *Diphenylendisulphid*. Sie schmilzt bei 153° und siedet 6—8° über dem Siedepunkte des Quecksilbers, löst sich in conc. Schwefelsäure mit Blaufärbung und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in schönen klinorhombischen Krystallen. Die Vff. sind noch mit Versuchen beschäftigt, um die Natur der Producte festzustellen, welche man durch Oxydation dieser Verbindung und Behandlung derselben mit Kalilauge erhält. (C. r. **86**. 884.)

Osc. Jacobsen, *Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren.* 2. Mittheilung. Vf. hat die am Schlusse seiner ersten Mittheilung (S. 278) erwähnten, aus Paraxylenol erhaltenen Säuren rein dargestellt und genauer untersucht. Die Oxyterephtalsäure stimmt mit der von Burkhardt (1877. 229. 599) beschriebenen überein. Die Oxytoluylsäure (Schmelzp. 177°) ist identisch mit der von Engelhardt und Latschinoff (Ztschr. f. Chem. 1869. 623) und später von Oppenheim u. Pfaff (1875. 662) durch Kolbe's Reaction aus Metakresol gewonnenen, welche kürzlich auch von C. Schotten (Inauguraldissertation, Berlin 1878. S. 37) durch Oxydation seiner metahomosalicyligen Säure erhalten wurde. Die Oxytoluylsäure kann auch durch Schmelzen von Thymol mit Kaliumhydroxyd erhalten werden, wobei noch Oxyterephtalsäure und Essigsäure auftreten. Carvakrol aber giebt unter gleichen Bedingungen keine Essigsäure, sondern ausser der Oxyterephtalsäure nur eine krystallisirbare bei 93° schmelzende Säure, auf welche Vf. zurückkommen wird. (Ber. Chem. Ges. **11.** 570.)

Barth und **Weidel,** Ueber die *Einwirkung der Salzsäure auf das Resorcin.* (Wiener Sitzungsb. II. **76.** 333; C.-Bl. 1877. 612.)

A. Arzruni, Ueber die *Krystallform einiger Hydrazinverbindungen.* Vf. hat folgende von E. Fischer dargestellte Verbindungen krystallographisch und optisch untersucht: Paratolylhydrazin, Nitrosoäthylphenylharnstoff, Aethylphenylsemicarbazid, Benzyldiphenylhydrazin, Diäthylphenylhydrazoniumbromid. (Beibl. z. Ann. Phys. Chem. **2.** 153.)

M. W. Iles und **Ira Remsen,** Ueber eine *neue Bildungsmethode der α-Oxyisophtalsäure (α-Phenoldicarbonsäure).* Die Sulphaminisophtalsäure (vgl. die letzte Mitth. der Vff. S. 324) geht durch Schmelzen mit Kalihydrat ganz glatt und scheinbar quantitativ in eine Säure über, welche sich als identisch mit der α-Phenoldicarbonsäure erwies, die zuerst von Ost (1876. 676; 1877. 483) und vor Kurzem von Tiemann und Reimer (i. d. 1877. 758 cit. Abh.) wieder dargestellt wurde. (Ber. Chem. Ges. **11.** 579.)

E. Fischer und **O. Fischer,** Zur Kenntniss des *Rosanilins.* Die Vff. führen über die Bildung des von Hemilian (1874. 675) beschriebenen Kohlenwasserstoffes $C_{19}H_{14}$ (Diphenylphenylenmethan) Thatsachen an, welche der von ihnen vor Kurzem (S. 214) für das Pararosanilin aufgestellten Constitutionsformel $NH_2.C_6H_3{=}C{=}(C_6H_4.NH_2)_2$ die wesentlichste Stütze entziehen. (Ber. Chem. Ges. **11.** 612.)

W. Ehrhardt und **E. Fischer,** Ueber die *Aethylderivate des Phenylhydrazins.* Fischer hat (1876. 595) bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin ein complicirtes Gemenge flüchtiger Basen erhalten, welches die Vff. jetzt näher untersucht haben. Es ist ihnen gelungen, verschiedene Aethylderivate daraus zu isoliren: eine Verbindung von der Formel $C_{16}H_{20}N_4$, welche die dem früher beschriebenen Dimethyldiphenyltetrazon entsprechende Aethylverbindung ist; und ferner ein öliges Product, welches zum grössten Theile aus dem seit längerer Zeit vergeblich gesuchten *Azophenyläthyl*, $C_6H_5N{=}N.C_2H_5$, besteht. Letzteres verhält sich gegen verdünnte Säuren indifferent, wird von conc. Salzsäure leicht gelöst, beim Erhitzen damit aber vollständig zersetzt, verbindet sich leicht mit Jod, wird durch Fehling'sche Flüssigkeit auch in der Siedehitze nicht verändert, dagegen durch Reductionsmittel glatt in eine Hydrazinbase unzweifelhaft von der Formel $C_6H_5.NH{-}NH.C_2H_5$ verwandelt, welche unzersetzt destillirt, die Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme reducirt, leicht lösliche Salze bildet und durch Quecksilberoxyd glatt in den Azokörper zurückverwandelt wird. (Ber. Chem. Ges. **11.** 613.)

C. Willgerodt, *Einwirkung des α-Dinitrochlorbenzols auf Harnstoffe, Azoverbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe und Natriumamalgam.* (Vgl. die früheren Mitth. des Vfs. 1876. 581. 710; 1877. 84. 774.) XII. *Einwirkung auf Sulphocarbanilid.* Hierbei wurde *α-Dinitrophenylanilin* und daneben eine in gelben Nadeln krystallisirende, beim Erhitzen über 300° explodirende Substanz, welche nicht genauer untersucht werden konnte, erhalten. — XIII. *Einwirkung auf Dibromdiphenylharnstoff*: Bildung von *α-Dinitrophenylbromanilin.* — XIV. *Einwirkung auf Azoverbindungen.* Azobenzol und Azophenylen konnten durch α-Dinitrochlorbenzol nicht angegriffen werden. — XV. *Einwirkung auf Naphtalin.* Hierbei entsteht *α-Dinitrochlorbenzolnaphtalin.* — XVI. *Einwirkung auf Anthracen und Phenanthren.* Das Anthracen verbindet sich mit dem Dinitrochlorbenzol, das Phenanthren aber giebt das Additionsproduct *α-Dinitrochlorbenzolphenanthren.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 601.)

A. Ladenburg, Ueber die *Aldehydine, eine neue Classe von Basen.* So nennt Vf. beständige Verbindungen, die aus 1 Mol. eines Orthodiamins und 2 Mol. eines Aldehyds unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstehen. 1. *Tolubenzaldehydin,* $C_{21}H_{18}N_2$, aus α-Toluylendiamin und Benzaldehyd, krystallisirt in farblosen, wasserhellen, glänzenden Prismen (von Bodewig gemessen), schmilzt bei 195,5°, giebt ein Chlorhydrat $C_{21}H_{18}N_2,HCl,H_2O$, eine Aethyljodürverbindung $C_{21}H_{18}N_2,C_2H_5J,{}^1/_2H_2O$, ein Aethylparajodid $C_{23}H_{23}N_2J_3$, eine Aethylchlorürverbindung u. ein derselben entsprechendes Platinsalz $(C_{23}H_{23}N_2Cl)_2PtCl_4$; ferner eine Methyljodürverbindung $C_{21}H_{18}N_2,CH_3J$ u. ein Methylchlorürplatinchlorid, $(C_{22}H_{21}N_2Cl)_2,PtCl_4$. Es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure $C_{21}H_{14}N_2O_2$: *Tolandiamidobenzoësäure.* — 2. *Tolufurfuraldehydin,* $C_{17}H_{14}N_2O_2$, aus Orthotoluylendiamin und Furfurol, giebt ein Nitrat, $C_{17}H_{14}N_2O_2,HNO_3$, ein Platindoppelchlorid, $(C_{17}H_{14}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$, und ein

Sulphat. — 3. *Asurin.* So nennt Vf. einen Körper, welcher aus 2 Mol. Toluylendiamin und 3 Mol. Salicylaldehyd entsteht:

$$2C_7H_{10}N_2 + 3C_7H_6O_2 = C_{35}H_{32}N_4O_2 + 3H_2O.$$

Derselbe würde dementsprechend nicht zur Classe der Aldehydine gehören. — 4. *Dibenzylidenparaphenylendiamin*, $C_{32}H_{16}N_2$, entsteht aus 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Benzaldehyd. Dasselbe entspricht zwar bezüglich seiner Entstehung den Aldehydinen, verhält sich aber ganz anders. (Ber. Chem. Ges. 11. 590.)

A. Ladenburg, Experimentelle Methode zur *Erkennung von Orthodiaminen ihren Isomeren gegenüber.* Wird das Chlorhydrat eines Orthodiamins mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen und auf 100—120° einige Minuten lang erwärmt, so entwickelt sich deutlich Salzsäure, was bei Meta- u. Paradiamin nicht der Fall ist. (Ber. Chem. Ges. 11. 600.)

Ad. Baeyer, *Synthese des Oxindols.* Orthonitrophenylessigsäure (Radziszewski, 1869. 929; 1870. 486), erhalten durch directe Nitrirung der Phenylessigsäure, giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Orthoamidophenylessigsäure, welche beim Neutralisiren unter Abspaltung von Wasser ein Anhydrid bildet, das identisch mit dem Oxindol ist. (Ber. Chem. Ges. 11. 582.)

W. Suida, Ueber das *Isatin und seine Derivate.* Isatin giebt mit Essigsäureanhydrid Acetylisatin, welches in Kali gelöst acetylisatinsaures Kali liefert. Die hieraus durch Säuren abgeschiedene, beständige Acetylisatinsäure bindet bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff ohne Sauerstoff zu verlieren. Das entstehende Product *(Acetylhydrindinsäure)* kann daher nicht ein Aldehyd, sondern muss mit der Acetylorthoamidomandelsäure identisch sein, welche zum Dioxindol offenbar in derselben Beziehung steht wie die Acetylisatinsäure zum Isatin: $C_6H(OH)CO_2H.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Behandelt man nun diese Substanz mit Jodwasserstoff, so erhält man nach ganz kurzem Kochen Oxindol, unter gleichzeitiger Elimination der Acetylgruppe und Reduction des Hydroxyls. Auch in diesem Falle kann es nicht zweifelhaft sein, wo die Reduction stattgefunden hat, da die alkoholische Gruppe der Mandelsäure jedenfalls leichter angegriffen wird als das Carboxyl. Es kann also nur Orthoamidophenylessigsäure entstanden sein, welche durch freiwillige Wasserabspaltung das Oxindol liefert; s. d. vor. Mitth. (Ber. Chem. Ges. 11. 584.)

C. Böttinger, Ueber *Aniluvitoninsäure.* Mit diesem Namen bezeichnet Vf. einen Körper, welcher in Folge einer sehr eigenthümlichen Reaction aus der Anilbrenztraubensäure (1877. 722) entsteht. Wird eine wässerige Lösung der letzteren am Rückflusskühler gekocht, so färbt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure und Anilindämpfen gelb, welche sich im Kühlrohre condensiren und in Form von Oeltröpfchen in den Kolben zurückfliessen. Zur Gewinnung reiner Körper muss die Lösung dann noch längere Zeit mit Thierkohle gekocht werden. Um das frei gewordene Anilin zu verjagen, wird ausserdem der Kolben vom Rückflusskühler getrennt. Die Lösung wird alsdann siedend heiss filtrirt. Aus dem erkaltenden Filtrate scheidet sich bald die Aniluvitoninsäure als weisser pulveriger Körper in grossen Mengen ab und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Uebrigens lässt sich dieselbe Verbindung auch direct durch Kochen von gleichen Molekülen Anilin und Brenztraubensäure mit Wasser darstellen. Sie giebt mit Salzsäure ein Salz von der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_5.2HCl$, mit Platinchlorid ein Doppelchlorid $C_{20}H_{20}N_2O_5.2HCl,PtCl_4$. Die reine Säure löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und namentlich in verdünnten warmen Säuren. Mit Basen bildet sie gut charakterisirte Salze. Mit Zink und Salzsäure wird sie leicht reducirt, wobei Anilin und das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Körpers erhalten werden. Erwärmt man die Lösung des letzteren mit Platinchlorid, so scheidet sich Platin aus. — Die vorstehend mitgetheilten Resultate gestatten den Schluss, dass der freien Aniluvitoninsäure die Formel $C_{20}H_{18}N_2O_4$ zukommt. (Ann. Chem. 191. 321.)

Tanret, Ueber das *Ergotinin.* Um dieses Alkaloid (vgl. 1877. 710) darzustellen, verfährt man folgendermaassen. Das Mutterkorn wird fein gepulvert, mit Alkohol von 95 p. c. erschöpft und der alkoholische Auszug mit kaustischem Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Man destillirt hierauf im Wasserbade. Der Rückstand wird mit einer grossen Quantität Aether geschüttelt und darauf die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Nach der Abscheidung des stark gefärbten wässerigen Theiles wird der Aether, welcher das Alkaloid gelöst enthält, mit einer Lösung von Citronensäure geschüttelt, die Lösung des citronensauren Ergotinins mit Aether gewaschen und durch kohlensaures Kali zersetzt, worauf das freie Alkaloid in dem noch vorhandenen Aether gelöst bleibt. Man entfärbt mit Thierkohle und destillirt. Sobald sich die Lösung zu trüben beginnt, giesst man sie in ein Glas, verschliesst dasselbe und lässt es im Dunkeln abkühlen. Am anderen Tage findet sich das Gefäss mit Krystallen aus Ergotinin ausgekleidet. Eine neue Concentration giebt eine neue Menge von Krystallen. Zuletzt dampft man zur Trockne und erhält einen schwammigen schwach gelblich gefärbten Rückstand. Nach diesem Verfahren kann man aus 1 kg Mutterkorn 1,20 g des letztgenannten Productes extrahiren, von dem etwa $^1/_3$ krystallisirbares Ergotinin ist. Aus einem 2 Jahre alten, aber gut conservirten Mutterkorne erhielt man 0,40 g Alkaloid, von dem nur etwa der fünfte Theil krystallisirte. Im

Mittel giebt eine gute frische Substanz 0,30 g Krystalle und 0,70 g des schwammigen Productes. Das letztere scheint nur eine moleculare Modification des ersteren zu sein und daraus durch Einwirkung des Lichtes zu entstehen. Eine Analyse des krystallisirten Productes ergab Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_{70}H_{40}N_2O_{12}$ berechnen lässt. Es wurden Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffverbindungen der Base dargestellt und analysirt. (C. r. **86**. 888.)

Ciamician, Ueber das *Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub*. (Wien. Sitzungsber. II. **76**. 345; C.-Bl. 1877. 584.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Salomon, *Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss durch Pankreasverdauung*. Vf. hat festgestellt, dass durch Einwirkung von Pankreasferment auf reines Blutfibrin *Hypoxanthin* und höchst wahrscheinlich auch Xanthin entstehen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 574.)

C. Liebermann, Ueber die *Färbungen der Vogeleierschalen*. Im J. 1858 hat Wicke mitgetheilt, dass der grüne Farbstoff dieser Schalen Biliverdin, der braune Bilirubin sei. Vf. hat, ohne von dieser Mittheilung Kenntniss zu haben, gefunden, dass die Färbungen selbst sehr verschieden gefärbter Eier im Wesentlichen auf zwei Farbstoffe zurückzuführen ist, von denen der eine sicher ein Gallenfarbstoff ist, während der andere seiner Herkunft nach bisher noch nicht erkannt werden konnte, aber sich durch ein sehr charakteristisches Spektrum auszeichnet. (Ber. Chem. Ges. **11**. 606.)

Dragendorff, Ueber das vermeintliche *Vorkommen einer giftigen Substanz im gefaulten Mais*. Vf. war durch einen Vergiftungsfall veranlasst, die Versuche von Lombroso und Bruganatelli (1876. 423) zu prüfen. Er beauftragte Chrustowsky frische und gefaulte Maiskörner auf das Vorhandensein einer giftigen Substanz zu prüfen, doch konnte kein alkaloidischer strychninähnlicher Körper erhalten werden. Er bestreitet deshalb, dass bei der Analyse von Gemengen, in denen gefaulter oder seebeschädigter Mais vorhanden ist, Körper auftreten, welche den Verdacht einer Strychninvergiftung erwecken können. Damit will er jedoch nicht gesagt haben, dass er an der Giftigkeit des verdorbenen Mais zweifle. (Arch. Pharm. [3] **12**. 207.)

7. Analytische Chemie.

J. B. Hannay, Ueber ein *neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Cyanide*. Das Cyanid wird in Wasser gelöst und die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht. Hierauf versetzt man unter Umrühren mit einer Zehntel-Normallösung von Quecksilberchlorid. Zuerst tritt die Reaction $2KCN + HgCl_2 = Hg(CN)_2 + 2KCl$ ein; aber sobald alles Cyanid zersetzt ist, genügt die geringste Spur von Quecksilberchlorid, um die Flüssigkeit deutlich opalescent zu machen. Das Ende der Reaction ist scharf wahrzunehmen. Die Gegenwart grosser Mengen von Ammoniumsalzen verhindert das Eintreten der Opalescenz. Cyanate und Sulphocyanide schaden nicht und auch die Gegenwart von Silbersalzen beeinträchtigt die Reaction nicht. (Chem. N. **37**. 129.)

M. M. P. Muir, Ueber eine vierte Methode zur *volumetrischen Bestimmung des Wismuths*. (J. Chem. Soc. **33**. 70; C.-Bl. 1878. 167.)

Dragendorff, Einige *Notizen zur gerichtlichen Chemie*. 1. *Salicylsäure* lässt sich ohne besondere Schwierigkeiten durch Ausschütteln aus der mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung mit leicht siedendem Petroleumäther extrahiren und geht noch bedeutend leichter in Benzin und in Chloroform über. — 2. *Gelsemin* lässt sich in ähnlicher Weise wie Strychnin und Brucin isoliren. Aus seiner alkalisch gemachten Lösung geht es leicht beim Schütteln mit Benzin und Chloroform in diese über. Die nach Verdunstung dieser Auszüge erhaltenen Rückstände geben die für Alkaloide charakteristischen Niederschläge mit Jodjodkalium, Brombromkalium, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Kaliumdichromat etc. Zur Unterscheidung kann man das Verhalten des Gelsemins gegen reine conc. Schwefelsäure benutzen, mit welcher es eine gelbrothe Färbung giebt, während sich Strychnin und Brucin farblos oder fast farblos auflösen. — 3. *Jaborandi*. Das in dieser Drogue vorkommende *Pilocarpin* lässt sich ebenfalls aus alkalischer Lösung durch Benzin und Chloroform ausschütteln. Es giebt die oben genannten Reactionen der Alkaloide, doch fehlt es an Unterscheidungsmerkmalen, und zur Bestätigung wird man bei gerichtlichen Fällen wohl nur das physiologische Experiment herbeiziehen können. — 4. *Taxus baccata*. Nach Marmé beruht die toxische Wirkung dieser Pflanze auf dem in ihr enthaltenen *Taxin* (1876. 166). Dasselbe lässt sich aus einer ammoniakalisch gemachten Lösung durch Benzin und Chloroform extrahiren und bleibt nach dem Verdunsten der Benzinlösung krystallinisch, kann aber aus der Chloroformlösung in der Regel nur amorph erhalten werden. Für seine Nachweisung wäre, abgesehen von der Reaction gegen Schwefelsäure, das Verhalten gegen Platin-, Gold- und

Quecksilberchlorid beachtenswerth. Die Leichtlöslichkeit der Goldverbindung würde es vor den meisten giftigen Alkaloiden auszeichnen. (Arch. Pharm. [3] **12**. 200.)

Einwirkung von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Zinns, Siliciums und Bors,

von

BERTHELOT.

I. *Zinn.* — Man weiss durch frühere Bestimmungen:

$Sn + O = SnO$ wasserhaltig entwickelt	$+34{,}5$ *
$Sn + O_2 = SnO_2$ „	$+67{,}6$ *
$Sn + Cl = SnCl$ wasserfrei krystallisirt	$+40{,}4$ (THOMSEN)
$Sn + Cl_2 = SnCl_2$ flüssig	$+63{,}6$ (THOMSEN)
$Sn + Br$ Gas $= SnBr$ ** wasserfr. kryst.	$+35{,}7$ (BERTHELOT)
$Sn + Br_2$ Gas $= SnBr_2$ *** „ „	$+57{,}7$; flüssig $+ 56{,}2$ (B.)

---

*THOMSEN giebt die Zahlen $+34$, und $+66{,}8$; allein er nimmt bei seiner Rechnung $+34{,}1$ für die Bildungswärme des Wassers, während Vf. dafür die Zahl $+34{,}5$ vorzieht.

** SnCl (1 Thl + 80 Thle. Wasser enth. KBr) entw. bei 10° . . . $+0{,}40$
SnBr (1 Thl. + einer äquival. Menge Wasser enth. KCl) . . . $-0{,}70$

Man hat hiernach: Anfangssystem: Sn + Cl + K + Br Gas + Wasser.

Sn + Br Gas = SnBr wasserfrei . . .	x	Sn + Cl = SnCl wasserfrei	$+40{,}4$
K + Cl + Wasser = KCl gelöst .	$+100{,}6$	K + Br Gas + Wasser = KBr gelöst	$+95{,}0$
Reaction der beiden Körper . . .	$-0{,}7$	Reaction der beiden Körper	$+0{,}4$
	$x + 100{,}1$		$+135{,}8$

Es ergiebt sich darnach für $x = +35{,}7$.

Vf. fand weiter bei 10°:

SnCl + Wasser (1 Thl. + 60 Thle.) entw. $+0{,}37$ (fast dies. Zahl wie bei Gegenw. von KCl)
$SnCl,2HO$ + Wasser (1 Thl. + 20 Thle.) $-2{,}53$.

SnBr wasserfrei + Wasser (1 Thl. + 70 Thle.) veranlasst Anfangs eine Absorption von Wärme, nämlich $-0{,}82$ in Folge der Lösung des Salzes; aber gleich darnach tritt eine zweite Reaction ein, welche unter Entstehung eines unlöslichen Oxybromides Wärme entwickelt, nämlich $+0{,}41$. Die Summe der beiden Effecte ist demnach eine Absorption: $-0{,}41$. Die Auflösung von SnBr in einer Lösung, welche KCl enthält, veranlasst ebenfalls zwei Effecte: Beim ersten wird $-1{,}09$, beim zweiten $+0{,}28$ entwickelt; die Summe beider $-0{,}81$ differirt nicht sehr von $-0{,}70$, welche oben gefunden wurde.

SnCl (1 Thl. + 20 Thle. Wasser) gemischt mit KJ (1 Aeq. = 2 Lit.) giebt zuerst einen gelben flockigen Niederschlag von Oxyjodid, wobei $+0{,}92$ entwickelt werden. Danach verwandelt sich dieser Niederschlag unter Bildung einer gewissen Menge rothen Zinnjodürs (wasserhaltig krystallisirt) und unter Entwickelung von ungefähr $+1{,}12$, im Ganzen also $+2{,}04$. Diese Reaction schien aber nicht hinreichend glatt, um zur Berechnung der Bildungswärme des Zinnjodürs benutzt werden zu können.

*** $SnCl_2$ flüssig (1 Thl + 70 Thle. Wasser enth. 2 KBr) entwickelt bei 10° $+14{,}06$
$SnBr_2$ fest (1 Thl. + der äquivalenten Menge Wasser enth. 2 KCl) $+8{,}40$

Man hat hiernach Anfangssystem: $Sn + Cl + Br_2 + K_2$ + Wasser:

$Sn + Br_2$ (Gas) $= SnBr_2$ fest	x	$Sn + Cl_2 = SnCl_2$ flüssig . . .	$+63{,}6$
$2(K + Cl)$ + Wasser = 2KCl gelöst	$+201{,}6$	$2(K + Br$ Gas) + Wasser = 2 KBr gel.	$+190{,}0$
Reaction der beiden Körper	$+8{,}4$	Reaction der beiden Körper	$+14{,}1$
	$x + 210{,}0$		$+267{,}7$

Nimmt man den gleichen Endzustand beider Systeme an, ohne sich um ihre wirkliche Natur zu kümmern, so erhält man $x = +57{,}5$. Diese Zahl bezieht sich auf das krystallisirte Zinnbromid. Um es mit dem flüssigen Zinnchlorid zu vergleichen, hat Vf. die Schmelzungswärme des bei 25,5° schmelzenden Bromides gemessen und bei dieser Temperatur gefunden: $+1{,}50$ und $+1{,}64$ Cal.: Mittel $+1{,}57$. Diese Ziffer wurde durch directes Auflösen des flüssigen Bromides in Wasser veri-

Die Bildungswärmen der beiden Oxyde verhalten sich beinahe wie 1:2. Für die Chloride und Bromide aber besteht nicht das gleiche Verhältniss. Die Bildungswärme der Jodide des Zinns konnte nicht gemessen werden, aber nach dem analogen Verhalten des Arsens, Phosphors und Quecksilbers kann man schliessen, dass

$$Sn + J\ Gas = SnJ \text{ fest entwickeln würde} \quad +27$$
$$Sn + J_2\ Gas = SnJ_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +40.$$

Chemische Schlussfolgerungen: 1. Der Sauerstoff muss das Brom aus den beiden Zinnbromiden deplaciren, denn die Bildung des Zinnoxydes aus Zinnbromür würde (in der Kälte) +31,9 und aus Zinnbromid +9,9 entwickeln. Diese Schlussfolgerung wird durch das Experiment bestätigt und zwar unter Erscheinungen, welche der relativen Grösse dieser beiden Wärmetönungen entsprechen. In der That fängt das Zinnbromür, wenn es in trocknem Sauerstoffe erhitzt wird, Feuer und geht unter Abscheidung von Brom in Zinnoxyd über. Das Zinnbromid entwickelt ebenfalls freies Brom, ohne sich indess zu entzünden.

2. Der Sauerstoff muss aus den Zinnjodüren das Jod verdrängen. Der Versuch zeigt, dass das Zinnjodür und das Zinnjodid sich gegen Rothglühhitze im trocknen Sauerstoffgase entzünden und unter Entwickelung von Joddämpfen in Zinnoxyd übergehen.

3. Die Reactionen der Zinnchloride geben zu ähnlichen Bemerkungen Anlass. Man weiss, mit welcher Leichtigkeit das Zinnchlorür den Sauerstoff der Luft absorbirt; man weiss auch, dass das wasserfreie Chlorür in Sauerstoff erhitzt, in Zinnchlorid und Zinnoxyd übergeht:

$$2\,SnCl + O = SnCl_2 + SnO_2 \text{ würde in der Kälte entwickeln} \quad +50,4.$$

Vf. hat durch den Versuch nachgewiesen, dass diese Reaction bei ungefähr 500° in einer geschlossenen Röhre eintritt. Zinnoxydul u. Chlor liefern dieselben Producte:

$$2\,SnO + Cl_2 = SnCl_2 + SnO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +62,2.$$

Die Bildung eines Oxychlorides scheint der Entstehung dieser Endproducte voraus zu gehen.

4. Ueber die Reactionen zwischen Zinnchlorid und Sauerstoff lassen die Zahlen der obigen Zusammenstellung im Zweifel; denn die Werthe 67,6 (Oxyd) und 63,6 (Chlorid) stehen einander sehr nahe, und es würde dies noch mehr der Fall sein, wenn man die beiden Körper unter dem gleichen, nämlich im festen Zustande mit einander vergleichen könnte. Dadurch würde nämlich die Bildungswärme des Chlorides auf 65—66 Cal. kommen. Die beiden Zahlen sind daher so gut wie gleich. Wie sie sich bei Rothglühhitze gestalten würden, lässt sich aus den Thatsachen nicht schliessen. In der That tritt bei dieser Temperatur weder in dem einen noch in dem anderen Sinne eine Reaction ein. Zinnchlorid und Sauerstoff durch eine rothglühende Porcellanröhre geleitet liefern nicht eine Spur freien Chlors.

Weber hat beobachtet, dass Chlor und Zinnoxyd Zinnchlorid geben, was sich entweder dadurch, dass die Bildungswärme des Chlorides die des Oxydes übertrifft, oder durch eine Dissociation des Zinnoxydes erklären lässt, welche die Bildungswärme des Zinnoxyduls der des Zinnchlorides gegenüber stellen würde.

---

ficirt, indem man dann die Lösungswärme des festen Körpers abzog. Hierdurch erhielt man +1,45.

$SnCl_2$ + Wasser (1 Thl. + 50 Thle.) entw. bei 10,5° . . . +14,27
$SnBr_2$ + Wasser (1 Thl. + 40 Thle.) „ . . . . . + 8,28

Zahlen, welche sich nicht sehr von den für die entsprechenden Kalisalze gefundenen entfernen.

II. *Silicium*:

$SiCl_4$ (1 Thl. + 140 Thl. Wasser) bei 9°	(Kahlbaum)	+69,7	
„ „	(Bllaudot)	+69,1	Mittel +69,0
„ „	(Ecole normale)	+68,1	

Das Siliciumchlorid ist schwer ganz rein darzustellen, da es häufig etwas Oxychlorid enthält, selbst nachdem es durch Quecksilber von freiem Chlorid befreit ist. Bei seiner Einwirkung auf Wasser entsteht nur gelöste Kieselsäure, wenn man jede Temperaturerhöhung vermeidet und diess Flüigkeit ohne Aufhören bewegt.

$SiBr_4$ (1 Thl. + 110 Thle. Wasser) bei 9° entw.* +82,7 u. +83,3: Mittel +83,0.

Aus diesen Zahlen leitet sich die Differenz zwischen der Bildungswärme des Chlorsiliciums und der gelösten Kieselsäure ab:

$(Si + O_4 = SiO_4$ gelöst) — $(Si + Cl_4 = SiCl_4$ flüssig) . . . . +49,8

und die analoge Differenz zwischen dem Chlorid und dem Bromid:

$(Si + Cl_4 = SiCl_4$ flüssig) — $(Si + Br_4 = SiBr_4$ flüssig) . . . . +37,2,

also für die Substitution von Brom (Gas) durch Cl + 9,3 und von Cl durch O + 12,4. Dies sind ungefähr dieselben Zahlen wie die für das Aluminium erhaltenen: Brom durch Chlor substituirt entwickelt +9,3 und Chlor durch Sauerstoff substituirt entwickelt +12,0. Dies ist ein neuer Beleg für die grosse chemische Analogie des Siliciums und Aluminiums.

Wenn man mit Troost und Hautefeuille annimmt, dass

$Si + Cl_4 = SiCl_4$ flüssig entwickelt . . . . . +157,6

so hat man

$Si + O_4 = SiO_4$ gelöst . . . . . +207,4** (B.)

$Si + Br_4$ Gas $= SiBr_4$ flüssig . . . . . +120,4 (B.)

Nach den für das Aluminium gefundenen Analogien kann man annehmen, dass $Si + J_4$ Gas $= SiJ_4$ ungefähr +58 Cal. entwickeln muss.

Chemische Schlussfolgerungen: 1. Der Sauerstoff muss das Jod deplaciren. In der That entzündet sich Jodsilicium an der Luft.

2. Der Sauerstoff muss das Brom deplaciren. Dies ist der Fall, denn als Vf. einige Tropfen Bromsilicium in einen mit Sauerstoff gefüllten und auf Rothgluth erhitzten Kolben fallen liess, wurde Brom frei.

3. Der Sauerstoff muss auch das Chlor deplaciren. Troost u. Hautefeuille haben in der That gefunden, dass, wenn man Chlorsilicium und Sauerstoff durch eine rothglühende Röhre leitet, verschiedene mehr oder weniger condensirte Oxychloride entstehen. Dabei lässt sich auch die Bildung einer gewissen Menge von Kieselsäure nachweisen, welche mit dem Gasstrome in Form eines leichten weissen Rauches, der sich zum Theil am Ende der Porcellanröhre ansetzt, fortgeführt wird.

III. *Bor*.

BCl_3 flüssig (1 Thl. + 100 Thle. Wasser) entwickelt bei 10° . . +65,8 (B.)

Dieser Versuch ist sehr schwierig auszuführen, weil das Borchlorid sehr flüchtig ist und auf das Wasser explosionsartig einwirkt. Verdampft man diese Verbindung an trockner Luft, so hat man

BCl_3: Verdampfungswärme bei 10° . . . . . + 4,5.

Durch Addition beider Zahlen erhält man

BCl_3 Gas + Wasser entwickelt . . . . . +70,3.

---

*100 Thle. haben bei der Analyse ergeben 92,1 Br; die Theorie verlangt 92,0.

**Die genannten Chemiker geben für die Bildung des Kieselsäureanhydrids +219,2 an, welche Zahl angesichts der schwierigen Versuchsbedingungen als von der obigen nicht sehr abweichend angesehen werden darf.

Unter Annahme der Gleichung

$$BCl_3 + 3HO + \text{Wasser} = BO_3 \text{ gelöst} + 3HCl \text{ gelöst}$$

findet man die Differenz zwischen den Bildungswärmen des flüssigen Borchlorides u. der gelösten Borsäure gleich 51,4.

Andererseits giebt BO_3, wasserfrei und frisch geschmolzen, mit einer Natronlösung (1 Aeq. = 4 l) bei 13,5° + 13,73 Cal. Da nun die Reaction der gelösten Borsäure auf eine äquivalente Menge Natron, gelöst in der gleichen Menge Wasser, +10,1 entwickelt, so hat man die Gleichung

BO_3 + Wasser = BO_3 gelöst entwickelt . . . . . +3,6*

Hieraus berechnet sich die Differenz zwischen den Bildungswärmen der festen Borsäure und des flüssigen Borchlorides = 47,8, also für jedes substituirte Sauerstoffatom +15,9 oder $^1/_4$ mehr als beim Silicium.

Vf. fand: BBr flüssig (1 Thl. + 150 Thle. Wasser) bei 11° entwickelt +83,76 und +83,81: Mittel +83,8. Daraus folgt für die Differenz zwischen der Bildung der gelösten Borsäure und des flüssigen Bromides (Br Gas): +86,8; für wasserfreie Säure: +83,2. Zwischen dem flüssigen Chloride und dem flüssigen Bromide (Br gasförmig): +35,4 oder +11,8 für 1 Aeq. Br, also $^1/_4$ mehr als für Silicium. Indem Vf. mit Troost und Hautefeuille annimmt, dass $B + Cl_3 = BCl_3$ (Gas) +104,0 Cal. entwickelt, findet er für das flüssige Chlorid +108,5.

$B + Br_3$ Gas = BBr_3 flüssig . . . . . + 73,1
$B + O_3 = BO_3$ fest . . . . . +156,3.

Chemische Schlussfolgerungen. 1. Bromsilicium muss sein Brom gegen Sauerstoff austauschen können, was bei Rothglühhitze in der That der Fall ist.

2. Der Sauerstoff muss das Chlor aus dem Chlorsilicium verdrängen. Diese Reaction ist schon von Troost und Hautefeuille bewirkt worden, welche dabei die Bildung eines Oxychlorides beobachteten. Bei Wiederholung des Versuches fand Vf., dass auch Borsäure dabei entsteht, und zwar noch leichter als Kieselsäure aus trocknem Chlorsilicium.

Diese Beobachtungen in ihrer Gesammtheit zeigen, dass die Consequenzen der Thermochemie durch die relativen Verdrängungen zwischen Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod ihre volle Bestätigung finden. (C. r. 86. 920.)

*Man könnte fürchten, dass die Borsäure mit dem Natron nicht gleich das gewöhnliche Natriumborat bilde, sondern eine Art von Reaction gebe, wie bei der Bildung der Metaphosphate aus wasserfreier Phosphorsäure. Vf. hat deshalb der alkalischen Flüssigkeit sogleich ihr Aequivalent verdünnte Salzsäure hinzugefügt und so durch Differenz gefunden, dass die Borsäure aus ihrer Verbindung mit Natron unter einer Wärmeabsorption von —10,1 verdrängt wird; genau dieselbe Wärmeentwickelung giebt die Bildung des Borates durch Auflösen der krystallisirten Säure unter sonst gleichen Bedingungen. Das gelöste Borat besitzt also gleich vom ersten Anfange an seine definitive Constitution.

Kleine Mittheilungen.

Amalgamirung des Eisens und einiger anderen Metalle, von Cassamajor. Verf. giebt folgendes einfache und billige Verfahren an. In einem Becherglase übergiesse Quecksilber mit angesäuertem Wasser und lege das zu amalgamirende Eisen nebst einem Zinkstabe hinein. Es entsteht sofort eine lebhafte Wasserstoffentwickelung, das Eisen überzieht sich mit Quecksilber u. sinkt in dasselbe ein. Ohne Zinkzusatz tritt wohl eine schwache H-Entwickelung auf der Oberfläche des Eisens auf, aber eine Amalgamirung desselben ist selbst nach 24 Stndn. nicht wahrzunehmen. Der Verbrauch an Zink ist sehr gering; denn es wird nur dann angegriffen, wenn das Eisen oder irgend ein anderes mehr negativ elektrisches Metall als Zink mit dem Zinkamalgam und der Säure in Berührung gebracht wurde. Das Eisen wird auf diese Weise nicht oberflächlich mit Quecksilber überzogen, sondern von demselben so durchdrungen, dass seine chemischen und physikalischen

Eigenschaften verändert sind. Wird reines weiches Eisen genommen, so ist kaum eine Abnahme seiner Zähigkeit noch die Amalgamirung wahrzunehmen; hart angelassener Stahl zeigte dahingegen eine grosse Brüchigkeit. Obgleich in beiden das Hg tief in das Eisen eingedrungen, ist der Quecksilbergehalt ein ausserordentlich geringer. Wie amalgamirtes Zink von Säuren nicht so angegriffen wird wie Zink, welches frei von Quecksilber ist, wie ein amalgamirtes Zinkstück, wenn es mit einem nicht amalgamirten Zinkstücke vereinigt wird, die positive Platte in einem Volta'schen Paare wird, so zeigt das Eisenamalgam, wenn auch im geringeren Grade, dieselben Eigenschaften. Andere Metalle wie Pt, Pd, Al, Ni und Co, welche einen sehr hohen Schmelzpunkt haben und sich mit Hg nur schwierig amalgamiren, gaben auf diese Weise mit Hg Amalgam Das Aluminiumamalgam hat nur das eigenthümliche, dass, wenn es herausgenommen und getrocknet wird, sehr heiss wird, so dass das Hg zu kochen scheint und Al bleibt mit einem kreideartigen Ueberzuge zurück. Wird dieser entfernt, so ist seine Amalgamirung nicht wahrzunehmen (Amer. Chemist 1876. 452; Arch. Pharm. [3] 11. 464.)

Oxydation von metallischem Aluminium, von K. Jehn. Die in der vorstehenden Mittheilung auf das Aluminiumamalgam bezügliche Bemerkung hat den Vf. an eine ähnliche Beobachtung erinnert, die er vor längerer Zeit (1875. 2) in Gemeinschaft mit Henze gemacht hat. Zur Entscheidung der Frage, ob der „kreideartige Ueberzug" etwa Aluminiumoxyd sei, behandelte er ein Stück Aluminium mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und Quecksilber. Nach mehrstündiger Einwirkung wurde das Metall herausgenommen und getrocknet, worauf wulstförmige Thonerde aus demselben herauswuchs. Mit einer Loupe liessen sich zwischen den Thonerdewülsten winzige Quecksilberkügelchen wahrnehmen. Die Thonerdebildung trat auch ein, nachdem das Metall durch einen starken Wasserstrom von anhängendem Quecksilber befreit und in trockner Luft getrocknet war. Dagegen zeigte sich unter Wasser eine Bildung ähnlicher Thonerdewülste nicht Nach einiger Zeit jedoch fand sich am Boden des Gefässes ein feiner Schlamm abgelagert, der neben Quecksilber auch Thonerde enthielt. (Arch. Pharm. [3] 12. 126.)

Eigenthümliche Oxydation des Aluminiums, von A. Henze. Vf. ist durch seine Versuche über die in den vorstehenden Notizen besprochene Thatsache zu folgender Ansicht gekommen. Das elektropositive Aluminium bildet mit dem elektronegativen Quecksilber bei der Reibung ein galvanisches Element, welches die auf dem Quecksilber und Aluminium condensirten Wasserdämpfe in 2H und O zersetzt, in Folge dessen dann Aluminium durch den Sauerstoff zu Al_2O_3 oxydirt wird. Hierfür spricht auch der Umstand, dass man mit trocknem Aluminium und Quecksilber in trockner Luft diese Oxydation nicht hervorrufen kann, so z. B. auch nicht mit $CaCl_2$ und H_2SO_4 (trocknen Materialien). Dagegen gelingt der Process besonders gut, wenn man quecksilberhaltiges angefeuchtetes Leder mit Aluminium heftig reibt. Aus dieser Voraussetzung, dass das Wasser elektrolytisch zersetzt wird, lässt sich schliessen, dass man dieselbe Oxydation auch mit anderen elektronegativen Metallen hervorbringen kann. Legt man Aluminium auf angefeuchtetes Platin und drückt es ein wenig an, so findet man bald dieselben federartigen Al_2O_3-Gebilde; ebenso gelingt der Versuch mit Silber, Zinn und vielleicht auch mit gut leitender Gaskohle. Reibt man dagegen mit diesen letztgenannten elektronegativen Polen das Aluminium, so bekommt man einen grauen Schlamm, der ausser Al_2O_3 noch abgeriebene Partikelchen des betreffenden Metalles enthält. Wie nun beim Quecksilberversuche die bis zu 3 mm hohe federartige Thonerde selbst nach dem Reiben noch hervorwächst, lässt sich vielleicht durch eine Polarisation der Gase erklären, so dass nach Trennung des Aluminiums vom Quecksilber die elektrische Spannung aufgehoben ist und dann der Sauerstoff auf das Aluminium einwirkt. (Aus dem Nachlasse des Vfs.; Pol. J. **227**. 277.)

Directer Druck von Glasnegativen in seiner Verwendung für lineare Reproductionen für Aufnahmen nach der Natur und Farbenlichtdrucke, von H. Brand. Bekanntlich werden die Negative, um sie druckfähig zu machen, erst dann mit einer Chromgelatinelösung übergossen, wenn sie vollständig trocken sind. Dadurch bekommt man immer eine Schicht von Chromgelatine über die Collodionschicht. Dass beim Belichten solcher Negative im zerstreuten Lichte die Linien immer etwas breiter werden, weil das Licht selbst bei dünnen Schichten seitlich wirken kann, ist ebenfalls bekannt. Dem suchte Vf. nun bereits Ende 1875 dadurch abzuhelfen, dass er eine Chromgelatineschicht in der Collodion-Negativschicht zu bilden versuchte. Dieses gelang auch vollständig dadurch, dass er ein Negativ gleich nach der Aufnahme, ohne es vorher zu trocknen, fixirte, mit Wasser abspülte und noch nass in eine dünne Chromgelatinelösung brachte. Nach dem Trocknen war die Oberfläche matt u. nichts von einem Gelatineüberzuge zu sehen, wohl aber hatte die Collodionschicht hinreichend Chromat und Gelatine absorbirt, um nach dem Belichten druckfähig zu sein.

Um nun solche Platten, bei denen so zu sagen das Collodionhäutchen druckfähig wird, mit Vortheil zu erzeugen, verfährt man wie folgt: Nachdem man auf einer albuminirten Spiegelglasplatte ein Negativ, wie gewöhnlich, doch nicht kräftig, hergestellt, sofort fixirt und gewaschen hat, bringt man dasselbe in eine Lösung, welche wie folgt bereitet ist: 4,5 Thle. Gelatine lässt man im Wasser aufquellen, giesst das überschüssige Wasser ab, setzt 50 Thle. destillirten Wassers zu, lässt zergehen, bringt sodann eine Lösung von 5,5 Thln. doppelt-chromsaurem Ammoniak in 100 Thln.

Wasser hinzu und erwärmt bis 60°R. Die Platte bleibt ungefähr 5 Minuten in diesem Bade. Verwendet man grosse Platten, so kann man die Lösung auch darauf giessen, muss aber die Platte vor dem Aufgiessen mit etwas warmem Wasser schnell abwaschen und das Aufgiessen der Chromgelatinelösung öfter wiederholen. Man lässt nun eine hinreichende Menge der Lösung auf der Platte u. erwärmt letztere in wagrechter Lage über Spiritus. Steigen Dämpfe von der Lösung auf, so hält man die Platte einen Moment aufrecht, dann erwärmt man in wagrechter Lage weiter, bis die Platte ganz trocken ist, doch nur so stark, dass der Ballen der Hand beim Ueberfahren der Rückseite die Wärme noch gut ertragen kann.

Da die Expositionszeit bei einem derartigen Negative durch das blosse Ansehen, wie durch Anwendung der gewöhnlichen Photometer nie ganz bestimmt bemessen werden kann, so hilft man sich dadurch, dass man, nachdem das präparirte Negativ auf der Rückseite gut abgewischt wurde, ein Blättchen sensibilisirtes Albuminpapier oder ein mit Chromatlösung präparirtes Papier auf die Schichtseite des Negativs auflegt und so von der Rückseite in einem Rahmen dem Lichte exponirt. Mit Hülfe dieses einfachen Mittels kann man immer nachsehen, wie weit die Wirkung der Lichtstrahlen vorgeschritten ist, kann zu dunkle Stellen decken etc., überhaupt dieselben Kunstgriffe anwenden wie beim Silberdrucke. Bekanntlich wendet man sonst eine schwarze Unterlage an, um eine Reflexion der Lichtstrahlen zu vermeiden. Bei dem Processe ist eine Reflexion trotz des weissen Albuminpapieres aber ebenso wenig zu befürchten, da das Chlorsilber alle Lichtstrahlen absorbirt. Ist das Bild bis in die feinsten Linien kräftig sichtbar, so wird das chromsaure Ammoniak durch Einlegen der Platte in kaltes Wasser ausgewaschen und letztere kann nach dem Trocknen dem Drucker übergeben werden. Zum Drucke hat man die feinsten Walzen anzuwenden. Beim Anfeuchten ist zu empfehlen, am Rande etwas Gummi arabicum aufzustreichen und mit auf die Bildfläche zu verreiben. Bezüglich der Herstellung des Negativs muss erwähnt werden, dass nicht jedes Collodion gleich viel Chromgelatine aufnehmen kann, ja manches absorbirt die Lösung gar nicht u. man erhält nur eine Chromgelatineschicht auf dem Collodionhäutchen. Das von Kurz in Wernigerode erzeugte Lithioncollodion eignet sich am besten zu dem Zwecke Vf. glaubt, dass das Lithionsalz in diesem Collodion eine nicht unbedeutende Rolle mitspielt, doch hatte er noch keine Gelegenheit, Experimente in der Richtung anzustellen.

Nicht nur, dass man mit diesem Verfahren Linienreproductionen mit der grössten Feinheit der Striche wiedergeben kann, es lässt sich dasselbe auch noch in anderer sehr nützlicher Weise zu Aufnahmen nach der Natur verwenden. Hauptsächlich bei Porträts liess sich der directe Glasdruck nicht verwenden, weil man die so nothwendige Negativretouche nicht darauf ausführen konnte. Stellt man nun nach obigen Angaben ein Negativ her, belichtet, aber nur bis das Bild in seinen Schatten auf dem Albuminpapiere sichtbar ist, wäscht mit Wasser, dessen Temperatur man allmälig steigert und trocknet hierauf, so kann man mit Bleistift (Faber Nr. 2) und Wischer, den man mit feinem Graphit anreibt, jede beliebige Retouche auf dem Negative ausführen. Sollte bei besonderen Arbeiten eine rauhere Fläche gewünscht werden, so setzt man der heissen Gelatinelösung 20 Thle. Spiritus, worin 1 Thl. Colophonium gelöst wurde, hinzu. Ist die nöthige Retouche ausgeführt, so übergiesst man die Fläche mit verdünnter Ammoniaklösung und lässt nach dem Trocknen derselben einen Ueberzug von Eiweiss-Wasserglaslösung folgen, wie solchen Husnik wiederholt beschrieben hat („Eine vorzügliche Methode des Lichtdruckes", Photogr. Corresp. 12. 191), und wendet dann das von Husnik zu gleicher Zeit beschriebene oder ein anderes gutes Lichtdruckverfahren an, bei dem man ebenfalls anstatt eines Scalenphotometers das Blättchen präparirten Albuminpapieres anwendet.

Mit dem soeben beschriebenen Verfahren können auch Lichtdrucke in verschiedenen Farben, Farbenlichtdrucke, hergestellt werden, indem man sich gewöhnlich so viele Aufnahmen von dem betreffenden Gegenstande macht, als Farben gedruckt werden sollen und die Negative nach dem ersten Processe behandelt. Alle Stellen, die nicht kommen sollen, bearbeitet man mit Wischer u. Graphit, die Conturen mit dem Bleistifte. Bei einer gewissen Uebung ist es nicht nothwendig, für die Mischungsfarben, wie Grün, Orange, Violet, besondere Platten herzustellen, da mit dem Wischer durch mehr oder weniger Decken die schönsten Uebergänge und ein Mischen der Töne leicht zu erlangen ist. Mit Hülfe des Albuminblättchens kann man sogar während der Exposition noch allerlei Abänderungen nach Gutdünken vornehmen. So lange das Albert'sche Verfahren nicht für Jedermann verwendbar ist, kann der hier beschriebene Vorgang noch manche nützliche Anwendung finden. (Photogr. Corresp.; Ind.-Bl. 15. 137.)

Suspension, Lösung und chemische Verbindung, nach W. Durham. Wurden einige Gran eines feinen weissen Thons in etwa einer Pinte reinen Wassers in einem Glasgefässe eingerührt, so betrug die Zeit, welche das Wasser zum Klären und der Thon zum Absetzen brauchte, etwa 30 Stunden. Wurden derselben Menge Thon und Wasser einige Tropfen Säure zugesetzt, so sank die Zeit des Klärens auf eine halbe oder ganze Stunde, je nach der Säuremenge. Waren statt der Säuren verschiedene Salze zum Thone und Wasser zugesetzt, so wurde in allen Fällen die Zeit des Klärens abgekürzt, je nach der Beschaffenheit und Menge des zugesetzten Salzes. Die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären, war der Zweck weiterer Versuche, die hier kurz angeführt seien.

Einer gesättigten Lösung von Chlornatrium wurde starke Salzsäure zugesetzt. Sofort wurde Salz bei jedem Zusatze von Säure gefällt. Diese Wirkung wird gewöhnlich dem Umstande zuge-

schrieben, dass Chlornatrium in ClH unlöslich sei, aber die Art der Wirkung ist nicht näher beachtet worden. Nachstehende Versuche klären den Sachverhalt näher auf. Einer gesättigten Lösung Natriumsulphat in Wasser wurde starke HCl zugesetzt. Es fiel wasserfreies Natriumsulphat nieder, und der Niederschlag wurde bei weiterem Zusatze von HCl gelöst. — Auffallender war die Wirkung, als starke HCl auf einige Krystalle von Natriumsulphat gegossen wurde. Die Krystalle zerfielen schnell, indem das Wasser sich mit der Salzsäure verband und das wasserfreie Salz ungelöst zurückblieb. Ein Ueberschuss der Säure löste auch hier das wasserfreie Salz auf. Einer gesättigten Lösung von $CaCl_2$ wurde etwas starke HCl zugesetzt. Es trat keine Wirkung auf. Da $CaCl_2$ eine grosse Verwandtschaft zum Wasser hat, wurde daraus geschlossen, dass die Affinitäten in den beiden Lösungen sich das Gleichgewicht hielten. Zum Beweise dessen wurden der Salzsäurelösung einige Stücke festen Chlorcalciums zugesetzt; diese lösten sich schnell und es entwich reichlich HCl-Gas. Chlorcalcium in gesättigter Lösung und in festem Zustande wurde einer gesättigten Lösung von Chlornatrium zugesetzt, und in beiden Fällen wurde das Natriumsalz gefällt. Starke Schwefelsäure wurde zu starker Salzsäure gesetzt, und letztere wurde als Gas unter Schäumen ausgetrieben. Starke Schwefelsäure wurde zu einer gesättigten Lösung von Calciumsulphat in Salzsäure gesetzt; der schwefelsaure Kalk wurde gefällt und die Salzsäure als Gas ausgetrieben. Zwei gesättigte Lösungen von Calciumsulphat, eine in Wasser, die andere in Schwefelsäure wurden mit einander gemischt; beim Abkühlen fiel Calciumsulphat. Derselbe Erfolg wurde erzielt, als zu einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalk in Wasser Schwefelsäure, und als umgekehrt zu einer gesättigten Lösung von Calciumsulphat in Schwefelsäure Wasser zugesetzt wurde.

Aehnliche Versuche wie die die drei letzten wurden angestellt, in denen man statt des Calciumsulphats in Lösung Thon in Suspension umwandte, und die Resultate waren ähnliche. Thon blieb in starker Schwefelsäure fast ebenso lange suspendirt als in Wasser; als man aber die Flüssigkeiten mischte, oder wenn man Schwefelsäure dem Wasser oder Wasser der Schwefelsäure zusetzte, so wurde das Niederschlagen des Thons bedeutend beschleunigt.

Aus diesen Versuchen, welche Vf. noch auf andere Substanzen ausdehnen und weiter im Detail studiren will, glaubt er schon jetzt die nachfolgenden allgemeinen Schlussfolgerungen ableiten zu dürfen:

1. Es scheint eine regelmässige Steigerung der chemischen Anziehung zu existiren von der, welche sich darstellt in dem Suspendiren des Thons in Wasser bis zu derjenigen, welche sich in der Anziehung der Schwefelsäure für Wasser zeigt, und die wir chemische Affinität nennen. Die Anziehung zwischen Wasser und Thon wird neutralisirt durch die stärkere Anziehung zwischen Wasser und gelösten Salzen. Die letztere wird ihrerseits neutralisirt durch die Anziehung zwischen Wasser und Chlorwasserstoffsäure, welche fast die Stärke einer bestimmten chemischen Verbindung erreicht. Schliesslich treffen wir dann Wasser und Schwefelsäure, welche alle vorhergehenden Anziehungen neutralisiren und mehr als eine bestimmte chemische Verbindung bilden.

2. Dass chemische Verbindungen, Lösungen und Suspension nur dem Grade nach sich unterscheiden und Erscheinungen derselben Kraft sind; die bestimmten chemischen Verbindungen sind genau die Punkte, wo die Verwandtschaft Kraft genug ausübt, um eine bestimmte Anzahl von Atomen mit einer gewissen Stärke festzuhalten. Die chemische Verwandtschaft könnte in diesem Zusammenhange studirt werden als eine regelmässig zunehmende Kraft, die in üblicher Weise durch Coordinaten repräsentirt wird ....

3. Die Anziehung der chemischen Affinität ist nicht, wenigstens nicht in allen Fällen, erschöpft, wenn eine bestimmte Verbindung hergestellt ist, sondern hat noch genügende Kraft übrig, um Lösungs- oder Suspensions-Verbindungen zu bilden. So ist schwefelsaurer Kalk eine bestimmte chem. Verbindung, aber er besitzt noch hinreichende Affinität für Schwefelsäure, um mit ihr in Lösung einzutreten. Diese Anschauung könnte die Untersuchungen von Stas über die Atomgewichte erklären. Wenn er richtig beobachtet, hat er gefunden, dass Prout's Gesetz, nach welchem die Atomgewichte der Elemente einfache Multipla desjenigen des Wasserstoffes sind, nicht correct ist, obwohl nahezu so, denn die Differenzen sind sehr klein. Wenn es wahr wäre, dass die Anziehung der Affinität nicht vollkommen erschöpft ist in einer bestimmten Verbindung, sondern dass ein Bruchtheil derselben so zu sagen noch aufgespart wird, so könnten wir Prout's Gesetz nur gültig finden, wenn wir 1 Mol. einer jeden Verbindung untersuchen könnten; da aber in jeder Analyse, die wir ausführen können, viele Moleküle zugegen sein müssen, und jedes Atom dieser Moleküle einen Bruchtheil einer Affinität für ein anderes Atom übrig hat, so werden diese Bruchtheile sich vereinen und eine gewisse Zahl der anderen Atome in Verbindung erhalten — vielleicht nicht so fest, aber noch fest genug, um das Ganze bei der Analyse als bestimmte Verbindung erscheinen zu lassen; und das wird die Berechnung der Atomgewichte beeinflussen. Nehmen wir z. B. an, dass 2 Atome Cl = 71 sich verbinden mit 1 Atom Ca = 40 und noch $^1/_{100}$ Affinität übrig haben, dann werden 200 Atome Chlor 101 Atome Calcium aufnehmen und aus dieser Analyse werden wir das Atomgewicht des Ca nicht 40, sondern 40,4 berechnen.

4. Wenn chemische Verbindung und Lösung von derselben Kraft herrühren, dann wird die Lösung die Verbindung lockern, indem sie die Affinität ausbreitet, und vielleicht könnte hier eine Neuordnung des Gelösten und des Lösungsmittels stattfinden, analog dem, was bekanntlich stattfindet, wenn zwei Salze, welche verschiedene Basen oder Säuren haben, gemischt werden. So verbreiten, wie es scheint, ein oder zwei Tropfen Schwefelsäure, die einer Pinte Wasser zugesetzt werden,

ihre Affinität gleichmässig durch die ganze Pinte Wasser; und dies ist die Kraft, welche das Wasser zwingt, den Ton fallen zu lassen. Sie scheint ferner in geringerem Grade die Affinität zwischen H und O im Wasser zu lockern, so dass sie leichter getrennt werden, wie sich dies in der Leitung der Elektricität zeigt. Wenn mehr Säure zugesetzt wird, ist die Wirkung gesteigert, bis ein Punkt erreicht wird, wo die Menge Wasser nicht mehr ausreicht, vollständig die Verwandtschaft der wasserfreien Schwefelsäure zu neutralisiren, was gezeigt wird durch solche Erscheinungen, wie die Lösung von $CaSO_4$ und den vermehrten Widerstand gegen den elektrischen Strom, da die SO_3 angefangen, die Elemente des Wassers stärker an sich zu ziehen, weil ihre Wirkung nur auf eine geringere Quantität concentrirt ist.

Wenn diese Anschauungen sich als correct erweisen, werden manche jetzt dunkle Erscheinungen leicht erklärt werden. (Chem. N. 37. 47; Naturf. 11. 112.)

Ueber die Isopropylessigsäure und deren Abkömmlinge, von E. SCHMIDT und R. SACHSLEBEN. Von der Isopropylessigsäure wurde eine Reihe von Salzen untersucht, um die darüber in der Literatur befindlichen Widersprüche zu beseitigen, sowie deren Aether, Amid-, Anilid etc. Die aus der Isopropylessigsäure bereitete Bromisopropylessigsäure, Amidoisopropylessigsäure, Oxyisopropylessigsäure (Schmelzp 82°) stimmen in ihren Eigenschaften mit den von FITTIG und CLARK aus gewöhnlicher Valeriansäure bereiteten Verbindungen überein. Versuche, den Aethyläther der Oxyvaleriansäure durch Phosphortrichlorid in die entsprechende Verbindung einer Säure von der Formel $C_5H_8O_3$ zu verwandeln, führten ebenso wie die Behandlung der Säure selbst mit rauchender Salzsäure nur zu chlorhaltigen Producten. Ebenso wenig konnte durch wasserfreie Phosphorsäure eine glatte Abspaltung von Wasser weder aus dem Aether, noch aus der Säure selbst erzielt werden. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, sowie durch directe Destillation der Säure wurde eine Abspaltung von Wasser bewirkt u. ein Körper von der Zusammensetzung $C_5H_6O_2$ (Schmelzp. 136°) dargestellt, der jedoch nicht mit einer Säure dieser Formel, sondern seinen Eigenschaften nach als ein dem Lactid entsprechendes Valerolactid zu charakterisiren ist. Eine Säure von der Formel $C_5H_6O_3$ konnte bei keinem jener Versuche isolirt werden. (Naturf.-Vers. zu München 1877. 136.)

Ueber das Vorkommen von Methylamin im Pflanzenreiche, von E. SCHMIDT. Von Methylaminen war bisher nur das Trimethylamin in einer Anzahl von Pflanzen gefunden worden, nicht dagegen Dimethylamin und Monomethylamin. Auf das Vorkommen des letzteren schienen die Angaben von REICHARDT über das Mercurialin, der Base von Mercurialis annua u. perennis, welcher als einfachster Ausdruck der analytischen Daten die Formel CH_5N zukommt, hinzudeuten. Dasselbe soll jedoch eine an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Coniin erinnerndem Geruch bilden, deren schwefelsaure und oxalsaure Salze weitere Differenzen von Methylamin zeigen. Eine vergleichende Untersuchung des Mercurialins mit reinem, künstlich dargestelltem und dem als Zersetzungsproduct des Coffeïns isolirten Methylamin hat die Identität des ersteren mit diesem festgestellt. Es wurde der Nachweis geliefert, dass die von REICHARDT beschriebenen Verschiedenheiten nicht existiren, dass weiter eine vollkommene Uebereinstimmung sowohl in den Eigenschaften der freien Base, als auch denen der Platin- und Golddoppelsalze — letztere krystallisiren mit 1 Mol. Wasser — sowie der salzsauren, schwefelsauren und oxalsauren Salze vorhanden ist. Auch das aus Mercurialin dargestellte Einwirkungsproduct auf Oxalsäureäther erwies sich identisch mit Dimethyloxamid, ebenso der daraus gewonnene Harnstoff mit Methylharnstoff. Da auch in der Krystallform, den Löslichkeitsverhältnissen, sowie den optischen Eigenschaften — beide sind optisch inactiv — Verschiedenheiten nicht existiren, so geht aus diesen Untersuchungen weiter hervor, dass diese durch den pflanzlichen Organismus erzeugte Base das Anfangsglied der Gruppe der Alkaloïde, mit den künstlich dargestellten identisch ist.

Im Anschlusse hieran hat Vf. in Gemeinschaft mit C. FAASS weitere Pflanzen auf einen Gehalt an Methylamin untersucht u. in einer ganzen Anzahl wohl die Anwesenheit substituirter Ammoniake besonders Trimethylamin, jedoch bisher noch kein neues Vorkommen von primärem Methylamin constatiren können. (Naturf.-Vers. zu München 1877. 136.)

Ueber das Zinnphenylchlorid und seine Derivate, von B. ARONHEIM. Zinntetrachlorid wirkt auf Benzol bei erhöhter Temperatur unter Salzsäureabspaltung ein; als Reactionsproduct erhält man jedoch nicht Zinnphenylchlorid, sondern Diphenyl u. Zinnchlorür (1877. 147). Diese Körper treten hier als Spaltungsproducte des Zinnphenylchlorids auf. Man muss deshalb zur Darstellung des Zinnchlorids einen andern Weg einschlagen, der die Anwendung grosser Hitze entbehrlich macht. Vf. liess Zinntetrachlorid auf Quecksilberdiphenyl am Rückflusskühler einwirken. Es empfiehlt sich hierbei das $SnCl_4$ mit dem gleichen Volumen Ligroïn zu verdünnen. Die Masse färbt sich dunkel, und das Quecksilberdiphenyl zerfällt zu einem schlammigen Pulver von Quecksilberphenylchlorid, dabei entsteht das Zinnphenylchlorid gemäss folgender Gleichung:

$$SnCl_4 + 2Hg(C_6H_5)_2 = 2Hg(C_6H_5)Cl + SnCl_2(C_6H_5)_2.$$

Die Isolirung des Productes ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden. Ohne an dieser Stelle auf die näheren Details der Darstellung und Analyse einzugehen, sei kurz der Weg der Isolirung und Reinigung beschrieben. Man filtrirt vom C_6H_5HgCl, befreit durch Destilliren im Oelbade das Filtrat

vom grössten Theile des überschüssig zugesetzten Zinnchlorids und des Ligroins, schüttelt den Destillationsrückstand unter Kühlung mit Wasser (hierdurch gehen Zinntetrachlorid und Zinnphenylchlorid in Lösung) und erwärmt die wässerige Lösung auf 85°. Werden die Mengenverhältnisse richtig eingehalten, so scheidet sich dabei ein farbloses Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystalle lassen sich durch Lösen in Ligroin und Eindunsten der Lösung in prachtvollen glashellen Säulen des triklinen Systems erhalten. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$, schmilzt bei 42°, zersetzt sich theilweise bei der Destillation, löst sich unverändert in Aether und in kaltem Alkohol, doch ist Ligroin als Lösungsmittel vorzuziehen. Interessant ist das Verhalten zu Wasser. Unter geeigneten Verhältnissen löst sich das Chlorid unverändert in Wasser, zersetzt sich jedoch mit demselben bei langem Erhitzen in das Zinnphenyloxychlorid, ein in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliches, weisses Pulver vom Schmelzpunkte 187°; dasselbe hat die Zusammensetzung: $Sn(C_6H_5)_2ClOH$, giebt mit Salzsäuregas das ursprüngliche Zinnphenylchlorid und zerfällt beim Kochen mit concentrirter, wässeriger Salzsäure in Zinnchlorid und Benzol gemäss der Gleichung:

$$Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2C_6H_6.$$

Die Beschreibung anderweitiger Derivate des Zinnphenyls wird hoffendlich bald erfolgen können; ihre Untersuchung ist noch nicht beendet. (Naturf.-Vers. 1877. 138.)

Technische Notizen.

Verbesserungen in der Eisen- und Stahlfabrication, von J. L. Bell. (Engl. Pat.) Dieselben beziehen sich auf die Entfernung des Phosphors aus dem Eisen. (Ber. Chem. Ges. 11. 524.)

Abscheidung geringer Mengen Silber aus Kupferlösungen, von E. L. Mayer. Man versetzt die betreffende Lösung mit einer Lösung von Leim und Jodkalium. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die Lösung mit ein wenig Tannin versetzt, wodurch noch ein geringer Niederschlag entsteht. Die Niederschläge werden mit verdünnter Säure gewaschen und dann nach Neutralisirung der Säure mit Kalk in einer rotirenden Trommel mit Alkalisulphiden behandelt. Die Lösung wird zur Fällung neuer Mengen Silber benutzt. Die Behandlung mit Alkalisulphid wird so lange fortgesetzt, bis alles Jod entfernt ist. Die entstandenen Sulphide von Silber, Blei etc. werden auf Silber verarbeitet. (Ber. Chem. Ges. 11. 525.)

Verfahren und Apparate zur Leuchtgasbereitung, von S. G. Salisbury. (Amer. Pat.) Flüssige Kohlenwasserstoffe werden durch Einblasen von überhitztem Dampfe zerstäubt und in einen Strom heisser Luft geblasen, worauf die so geschwängerte Luft zur vollständigen Verjagung der Kohlenwasserstoffe eine Reihe von Retorten passirt. (Ber. Chem. Ges. 11. 5[illegible].)

Ofen zur Gewinnung von Holzessigsäure ohne besondere Anwendung von Brennmaterial, von G. Scheffer. (D. Pat.) Der Ofen hat die Form einer umgekehrten, abgestumpften, vierseitigen Pyramide, ist unten mit einem Roste versehen und oben durch ein flaches Tonnengewölbe verschlossen. Letzteres hat in seiner Mitte eine Oeffnung, auf die ein Fülltrichter gesetzt ist, mittels dessen der Ofen mit Material gespeist wird. Seitlich befindet sich ein Canal zur Entfernung der Destillationsgase. Diese passiren dann einen Condensationsapparat, worin sich Wasser, Theer, Essigsäure etc. absetzen, und aus letzterem geht ein Rohr wieder zum Ofen zurück, welches dicht an der Aussenwand desselben aufsteigt und in den Schornstein führt. Die zu destillirenden Stoffe werden durch den Fülltrichter eingebracht, auf dem Roste entzündet u. nun von oben nachgefüllt. Die unteren Schichten nehmen das Feuer an, während die mittleren und oberen durch die entstandene Hitze der trocknen Destillation unterworfen werden, um dann später das Feuer weiter zu nähren. (Ill. Pat.-Bl. 1. 308.)

Carburiren von Gas und Luft mit den Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe, von Josiah und James Kidd. (Engl. Pat.) Verbesserungen, welche sich besonders auf die Erhitzung der Röhren u. die Regulirung der Wärme im Carburirgefässe beziehen. (Ber. Chem. Ges. 11. 526.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 25. **Chemisches** 19. Juni 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Bemerkungen zu Dr. Soxhlets vorläufiger Mittheilung über das Reductionsverhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen, von R. Ulbricht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. F. Wiebe, Die *Ausdehnung der starren Elemente als Function des Atomgewichtes.* (Ber. Chem. Ges. 11. 610.)

Berthelot, Ueber die *Oxydation des Aethylens* Vf. erinnert unter Bezugnahme auf die Mittheilung von Demole (S. 227) an Versuche, durch welche ihm vor mehr als 10 Jahren die directe Oxydation des freien Aethylens durch Chromsäure gelang, wobei Aldehyd entstand: $C_4H_4 + O_2 = C_4H_4O_2$. Ebenso gab Camphen Campher, sowohl mit reinem Sauerstoffe und Platinschwarz als auch mit Chromsäure. Propylen lieferte zugleich Aceton und Propionsäure, welche letztere wahrscheinlich von dem Propylaldehyd, der gleichzeitig mit seinem Isomeren, dem Aceton, entsteht, derivirt. Es ist überall dieselbe fundamentale Reaction, aber diese liefert multiple Producte, weil der von 3 Mol. Formen, FFF, derivirende Kohlenwasserstoff mehrere Angriffspunkte bietet, auf welche der oxydirende Körper seine Wirkung äussern kann. Gewisse Moleküle werden in ihren äusseren Formenresten angegriffen, woraus dann Aldehyd und Propionsäure entstehen, während bei anderen der centrale Rest oxydirt wird, wodurch Aceton entsteht. Vf. hat diese Theorie schon vor einigen Jahren (1875. 122) entwickelt. Sie zeigt, mit welcher Vorsicht man verfahren muss, wenn man aus den Reactionen und insbesondere den Oxydationen auf die Constitution der Körper schliessen will. In Bezug auf das Aethylen lässt sich annehmen, dass dasselbe von zwei Formenmolekülen, F + F, abstammt, welche unter Verlust von H zusammentreten: $CH_4 + CH_4 = 2H_2 + C_2H_4$. Dies ist ein Versuchsresultat. Man hat geglaubt weiter gehen zu können, indem man sich auf die successive Bildung von Aethylenchlorid u. Glykol stützte. Da letzterer ein zweiatomiger Alkohol ist, so ist es wahrscheinlich, dass die zwei Moleküle Formen darin in ähnlicher Weise modificirt sein müssen, woraus man geschlossen hat, dass die beiden erzeugenden Aethylenmoleküle symmetrisch sind, CH_2—CH_2. Andererseits führen die Relationen, welche zwischen dem Alkohol, dem Aldehyd und der Essigsäure (alles Derivate von 2 Mol. Formen) existiren, die Chemiker, welche die relative Vertheilung der Atome auf dem Papiere verzeichnen zu können glauben, zu der Annahme, dass der Aldehyd eine dissymmetrische Constitution hat, indem nur der eine der beiden Formenreste eine Oxydation erlitten hat, was man hergebrachter Weise durch die Formel CH_3—COH ausdrückt. Die directe Bildung von Aldehyd aus Aethylen scheint daher für das Aethylen zu der Annahme CH_2—CH zu nöthigen, eine Formel, welche man einer Verbindung, die bis jetzt nie hat isolirt werden können, dem Aethyliden giebt. Die Einführung dieses hypothetischen Wesens in die Chemie hat die Geschichte des Aldehyds und seiner Derivate in äusserster Weise verwirrt. Es zeigen nun aber die Versuche von Demole, sowie die des Vfs., dass es natürlicher ist, das Aethylen als den wahren Erzeuger des Aldehyds anzunehmen, ohne zu der Hypothese von der Umlagerung der Atome zu greifen. Das Aethylen ist aber auch ganz unzweifelhaft der Erzeuger des Aethylenchlorides und folglich auch des Glykols oder Aethylenoxydes. Diese beiden verschiedenen Entstehungsarten isomerer Körper sind aber in einfacher Weise durch die Theorie der mehrfältigen Angriffspunkte

eines complexen Kohlenwasserstoffes erklärbar. Es genügt, die Entstehungsgleichung zu kennen, ohne dass es nöthig ist, die Vertheilung der Atome in der Formel auf dem Papiere darzustellen, was doch nur in einer unvollkommenen oder willkürlichen Weise geschehen kann. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 339.)

Isambert, *Wärmetönung bei der Bildung ammoniakalischer Metallchloride*. Vf. hat die Wärme bestimmt, welche sich bei der Verbindung von Ammoniakgas mit Metallchloriden entwickelt, in der Hoffnung, dass diese Untersuchungen eine Relation zwischen den thermischen Erscheinungen und der Dissociation ergeben würden. Da die Verbindung des Ammoniakgases mit den Chloriden des Silbers, Zinks u. Calciums im Allgemeinen ausserordentlich langsam stattfindet und man deshalb die dabei entwickelte Wärme nicht direct messen kann, so wandte Vf. eine indirecte Methode an, indem er die Lösung der vorher bereiteten Ammoniakverbindung durch Salzsäure im Calorimeter zersetzte. Um gewiss zu sein, ein bestimmtes ammoniakalisches Metallchlorid zu haben, genügt es nicht zu wissen, dass die der Formel des Salzes entsprechende Menge Ammoniak durch das Chlorid absorbirt ist, denn man könnte ja in diesem Falle auch ein Gemenge des ursprünglichen Chlorides mit niederen und höheren Chloriden haben, woraus sich ein dem erwarteten mittleren Chloride entsprechendes Verhältniss zwischen Chlorid und Ammoniak herstellen würde. Es ist daher nöthig, das Salz erst vollständig mit Ammoniak zu sättigen und dasselbe dann durch Wärme zu zersetzen, wobei man als Controle die Spannung der Dissociation benutzt. Auf diese Weise wurden gut übereinstimmende Resultate erhalten. Das Silberchlorid giebt mit Ammoniak zwei Verbindungen von den Formeln $AgCl,3NH_3$ und $2AgCl,3NH_3$. Bezieht man die bei der Verbindung entwickelte Wärmemenge auf 1 Aeq., also 17 g Ammoniak, so erhält man für die gesättigte Verbindung $AgCl,3NH_3$ folgende Zahlen: 10,52, 10,48, 10,52, 10,64, also im Mittel 10,54 Cal. Die andere Verbindung ergab 11,68, 11,59, 11,46, im Mittel 11,58 Cal. Da bei gewöhnlichem Drucke die erste Verbindung bei 20° zersetzt wird und in die zweite übergeht, so muss man $AgCl,3NH_3$ als durch Verbindung von $2AgCl,3NH_3$ mit $3NH_3$ entstanden betrachten und würde dann die Bildung von $2AgCl,3NH_3$ 11,58 Cal. für 1 Aeq. Ammoniak und die Verbindung von $2AgCl,3NH_3$ und $3NH_3$ 9,50 Cal. entwickeln. Das Zinkchlorid bildet drei Verbindungen mit Ammoniak, für welche auf 1 Aeq. Ammoniak berechnet folgende Zahlen erhalten wurden:

$ZnCl,NH_3$	22,18	22,07	21,99	im Mittel 22,08
$ZnCl,2NH_3$	16,99	17,07	16,93	„ 16,99
$ZnCl,3NH_3$	14,99	15,00	14,93	14,90 im Mitt. 14.98.

Es folgt, dass $ZnCl + NH_3$ entwickelt 22,08; $ZnCl,NH_3 + NH_3$ 11,90; $ZnCl,2NH_3 + NH_3$ 18,96; endlich die Bildung von $ZnCl,3H_6$ 44,94 Cal. — Das Chlorcalcium bildet auch drei Verbindungen mit folgenden Wärmetönungen:

$CaCl,NH_3$	13,90	14,10	14,18	im Mittel 14,03 Cal.
$CaCl,2NH_3$	12,09	12,00	12,39	„ 12,16
$CaCl,4NH_3$	11,09	10,92	11,07	„ 11,03

so dass $CaCl,NH_3$ 14,03, $CaCl,NH_3 + NH_3$ 10,29 und $CaCl,2NH_3 + 2NH_3$ 9,90 Cal. entwickelt für 17 g Ammoniak. — Von diesen Zahlen übersteigt die für $ZnCl + 3NH_3$ noch die Bildungswärme des Chlorammoniums (42,5). Es folgt daraus, dass, wenn man bei einer solchen Temperatur arbeitet, dass das Chlorammonium sich zu dissociiren beginnt, das Chlorzink einen Theil des Ammoniaks aufnehmen muss, um damit eine ebenfalls dissociirbare Verbindung zu bilden. Kurz, es wird sich zwischen Salzsäure, Chlorzink und Ammoniak ein Gleichgewichtszustand herstellen müssen, dessen Grenzen von der Temperatur und dem Dissociationscoëfficienten der Verbindungen abhängt. Auf Grund dieser Betrachtungen hat Vf. reines Chlorzink mit frisch sublimirtem Salmiak bis zur Schmelztemperatur des ersteren erhitzt, wobei unter lebhaftem Aufschäumen eine Entwickelung von Salzsäure stattfand, während das Chlorzink Ammoniak aufnahm. Die Reaction blieb aber bei einem gewissen Punkte stehen. Das Chlorzink vermag also bei mässiger Temperatur das Chlorammonium partiell zu zersetzen und einen Theil der Salzsäure auszutreiben. Auf den ersten Blick könnte man diese Reaction als ein einfaches Austreiben der Säure durch eine feuerbeständigere Säure betrachten, wodurch die flüchtigere verjagt wird; aber der Gleichgewichtszustand, welcher die Reaction begrenzt, zeigt, dass dieselbe ihre Ursache in der Dissociation der betreffenden Verbindungen hat. (C. r. **86**. 968.)

3. Anorganische Chemie.

F. Frerichs und **F. Smith**, Ueber das *Didym und Lanthan*. Ueber die Werthigkeit des Didyms und Lanthans; Abscheidung der Metalle aus dem Cerit; Trennung des Didyms vom Lanthan; Verbindungen des Didyms und Lanthans (Di = 144, La = 139,2): Didymplatinchlorid, $2DiCl_3.3PtCl_4.24H_2O$; Didymgoldchlorid, $2DiCl_3.3AuCl_3.21H_2O$; Didymoxychlorid, DiOCl; Didymzinkbromid, $2DiBr_3.3ZnBr_2.36H_2O$; Didymnickelbromid, $2DiBr_3$.

$3NiBr_2.18H_2O$; Didymzinkjodid, $2DiJ_3.3ZnJ_2.24H_2O$; Didymfluorid, $2DiFl_3(HFl)_2$; höhere Oxydationsstufen des Didyms, Di_4O_9; Didymsulphür, Di_2S_3; Didymnitrat, $DiO_3(NO_3)_3.6H_2O$; Didymzinknitrat, $2DiO_3(NO_3)_2 . 3ZnO_3(NO_3)_2 . 69H_2O$; Didymnickelnitrat, $2DiO_3(NO_3)_3 . 3NiO_3(NO_3)_2.36H_2O$; Didymkobaltnitrat, $2DiO_3(NO_3)_3.3CoO_2(NO_2)_2.48H_2O$; Didymhypochlorit, $Di(OCl)_3$; Didymsulphate: 1. basisches Didymsulphat, $[Di_2(OH)_2]_3.(O_2SO_2)_3$, 2. Sechsfach-gewässertes neutrales Didymsulphat, $Di_2(O_2SO_2)_3.6H_2O$, 3. Neunfach-gewässertes neutrales Didymsulphat, $Di_2(O_2SO_2)_3 . 9H_2O$; Didymselenat, $Di_2(O_2SeO_2)_3 . 6H_2O$; Didymselenit, $Di_2(OSeO_3)_3.6H_2O$; Monodidymphosphat, $DiO_3PO.H_2O$; Didymtriphosphat, $Di_2(HO_3PO)_3$; Didympyrophosphat, $Di_2(H_2O_4P_2O_3)_3$; Didymmetaphosphat, $DiO_3(PO_2)_3$; Didymarsenat, $Di_2(H.H_2AsO)_3$; Didymphosphit, $Di_2(O_2.PHO)_3$; Didymarsenit, $Di_2(O_2.AsHO)_3$; Didymchromat, $Di_2(O_2.CrO_2)_3$; Didymmanganat, $Di_2(O_2.MnO_2)_3$; Didympermanganat, $Di(MnO_4)_3.21H_2O$; Didymborat, $Di_2(O_3B_4O_5)_3$; Didymmolybdänat, $DiH_2O_6(MoO_3)_3$; Didymwolframat, $Di_2(O_2WoO_2)_3$.

Lanthanplatinchlorid, $2LaCl_3.3PtCl_4.24H_2O$; Lanthangoldchlorid, $2LaCl_3.3AuCl_3.21H_2O$; Lanthanoxychlorid, $LaOCl$; Lanthanzinkbromid, $2LaBr_3.3ZnBr_2.39H_2O$; Lanthannickelbromid, $2LaBr_3.3NiBr_2.18H_2O$; Lanthanzinkjodid, $2LaJ_3.3ZnJ_2.27H_2O$; Lanthanwasserstofffluorid, $2LaFl_3.(HFl)_3$; Lanthansulphür, La_2S_3; Lanthanzinknitrat, $2LaO_3(NO_3)_3.3ZnO_2(NO_3)_2.69HO$; Lanthannickelnitrat, $2LaO_3(NO_3)_3.3NiO_3(NO_2)_2.36H_2O$; Lanthanhypochlorit, $La(OCl)_3$; Lansulphate: 1. basisches Lanthansulphat, $[La_2(OH)_3]_2(O_2SO_2)_3$, 2. Sechsfach-gewässertes neutrales Lanthansulphat, $La_2(O_3SO_2)_3.6H_2O$; Lanthanselenat, $La_2(O_2SeO_2)_3.12H_2O$; Lanthanselenit, $La_2(O_2SeO)_3.9H_2O$; Lanthanphosphat, LaH_3PO; Lanthanpyrophosphat, $La_2(H_2O_4P_2O_3)_3$; Lanthantriphosphat, $La_2(HO_3PO)_3$; Lanthanmetaphosphat, $LaO_3.(PO_2)_3$; Lanthanarsenat, $La_2(HO_3AsO)_3$; Lanthanphosphit, $La_2(O_2PHO)_3$; Lanthanarsenit, $La_2(O_2AsHO)_3$; Lanthanchromat, $La_2(O_2CrO_2)_3$; Lanthanmanganat, $La_2(O_2MnO_2)_3$; Lanthanpermanganat, $LaO_3(MnO_3)_3.21H_2O$; Lanthanborat, $La_2(O_3B_4O_5)_3$; Lanthanmolybdänat, $LaH_3O_6(MoO_3)_3$; Lanthanwolframat, $La_2(O_2WO_3)_3$; Lanthancyanid, $La(CN)_3$. (Ann. Chem. **191**. 331.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber das *Aequivalent des Galliums*. Dasselbe wurde durch Glühen von Ammoniumgalliumalaun u. durch Glühen von Galliumnitrat bestimmt. Im ersten Falle erhielt man 70,032, im zweiten 69,698, also im Mittel 69.865. Vf. macht auf die Uebereinstimmung aufmerksam, welche zwischen dieser Zahl und der durch theoretische Berechnungen für ein zwischen Aluminium und Indium stehendes Element erhaltenen besteht. (C. r. **86**. 941.)

H. Sainte-Claire Deville und **H. Debray,** Ueber eine *neue Verbindung des Palladiums*. Wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür PdCl mit conc. Salpetersäure bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes erhitzt, so entsteht das Doppelsalz $PdCl_2 + NH_4Cl$, welches sich in kleinen regelmässigen, rothen Krystallen abscheidet, die in Wasser sehr wenig und in einer conc. Lösung von Chlorammonium fast unlöslich sind. Die Vff. glaubten, dass sie durch Behandlung gewisser ammoniakalischer Palladiumchlorür enthaltender Mutterlaugen (Dipalladaminchlorür, $PdCl,2NH_3$) mit überschüssigem Chlorammonium das sämmtliche Metall als ammoniakalisches Doppelchlorid gefällt erhalten würden, doch hat sich das nicht bestätigt. An Stelle des erwarteten rothen Niederschlages erhielten sie einen rothschwarzen, der durch seine Farbe und seine geringe Löslichkeit dem ammoniakalischen Doppelchloride des Iridiums $Ir_2Cl_3 + NH_4Cl$ sehr ähnelt. Dieser Niederschlag enthält indess nur Palladium und er entsteht leicht, wenn man das gelbe im Wasser wenig lösliche Palladaminchlorür, $PdClNH_3$, mit Königswasser behandelt. Man wäscht hierauf den Niederschlag mit einer Lösung von Chlorammonium und dann mit kaltem Alkohol, welcher das Ammoniaksalz löst. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel $Pd_2Cl_3,2NH_3$. Man kann es also als eine Verbindung von Ammoniak mit dem noch unbekannten Palladiumsesquichlorid betrachten, welches durch Chlorirung des Palladaminchlorürs, $PdCl,NH_3$, durch Königswasser entsteht. Geht man von dem Dipalladaminchlorür, $PdCl,2NH_3$, aus, so besteht die erste Wirkung in einer Umwandlung desselben in gelbes Palladaminchlorür. Die chlorhaltige Lösung verwandelt dann das gelbe Salz in das ammoniakalische Sesquichlorid: $2(PdCl,NH_3) + Cl = Pd_2Cl_3,2NH_3$. Diese Reaction findet ohne beträchtliche Stickstoffentwickelung statt, doch wird immer etwas Ammoniak durch Einwirkung des Chlors zerstört. Das ammoniakalische Palladiumsesquichlorid wird in der Wärme leicht zersetzt; es schmilzt und entwickelt dabei lebhaft Salzsäure, Salmiakdämpfe, Stickstoff und etwas Chlor. Das Palladium bleibt als Schwamm zurück. Das Salz zersetzt sich auch unter lebhafter Stickstoffentwickelung in siedendem Wasser und das Palladium bleibt als Chlorür gelöst, von welchem ein Theil an Ammoniak gebunden bleibt. (C. r. **86**. 926.)

4. Organische Chemie.

E. J. Maumené, Ueber das *alkoholische Kali*. (C. r. **86**. 890.)

D. Klein, Ueber gewisse *Reactionen des Borax und der Borsäure bei Gegenwart von Mannit*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 357.)

L. Claisen und **J. Shadwell,** *Ueberführung des Acetylcyanids in die zugehörige Ketonsäure* $C_5H_4H_3$. Dieselbe gelingt, wenn man abgekühltes Cyanacetyl mit der einem Moleküle

Wasser genau entsprechenden Menge höchst concentrirter Salzsäure versetzt und den dadurch entstandenen Körper, welcher die Zusammensetzung $C_2H_5O_2N$ hat, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei er sich in Salmiak und die genannte Ketonsäure spaltet, welche zweifellos Acetylameisensäure, $CH_3.CO.COOH$, ist. Die Identität derselben mit Brenztraubensäure ist wahrscheinlich. (Ber. Chem Ges. **11**. 620.)

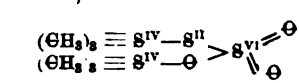
E. Erlenmeyer, Ueber das *Verhalten des akrylsauren Natrons gegen wässerige und schmelzende alkalische Basen.* Vf. theilt Versuche mit, welche entgegen den Mittheilungen von Linnemann darthun, dass das akrylsaure Natron beim Schmelzen mit trocknem Kalihydrat in der That in essigsaures und ameisensaures Salz gespalten wird, welche erst durch längeres oder zu starkes Erhitzen weiter in kohlensaure Salze umgewandelt werden. Als man akrylsaures Natron mit Natronlauge längere Zeit bei 30° in Berührung gelassen hatte, konnten neben der unveränderten Akrylsäure nur Spuren von Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. (Ann. Chem. **191**. 376.)

J. K. Crow, Einige *Derivate von Allylaceton.* (J. Chem. Soc. **33**. 53; C.-Bl. 1878. 148.)

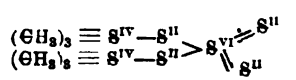
Adr. Blaikie und **Crum Brown,** Ueber die *Salze des Trimethylsulphins.* Das Hydrat des Trimethylsulphins erhält man durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf Trimethylsulphinjodid. In concentrirter Lösung absorbirt es rasch Schwefelwasserstoff und bildet damit Trimethylsulphinsulphhydrat, $(CH_3)_3S.OH + H_2S = (CH_3)_3S.SH + H_2O$. Das Sulphid des Trimethylsulphins wird durch Mischung gleicher Mengen der Lösungen des Oxydhydrates und des Sulphhydrates erhalten:

$$(CH_3)_3S.OH + (CH_3)_3S.SH = [(CH_3)_3S]_2S + H_2O.$$

Die wässerige Lösung giebt beim Abdampfen über Phosphorsäureanhydrid in sauerstofffreier Atmosphäre keine Krystalle, sondern zersetzt sich, wenn sie einen bestimmten Concentrationsgrad erreicht hat, in Methylsulphid: $[(CH_3)_3S]_2S = 3(CH_3)_2S$, welches sich, wenn die Flüssigkeit in eine Röhre eingeschlossen ist, als ein auf der wässerigen Lösung aufschwimmendes Oel abscheidet. Diese Lösung hat übrigens alle Eigenschaften eines alkalischen Sulphids: Sie löst Schwefelantimon, giebt die bekannte Reaction mit Nitroprussidnatrium und entwickelt mit Salzsäure Schwefelwasserstoff unter Entstehung von Trimethylsulphinchlorid. An der Luft wird das Trimethylsulphinsulphid rasch zu Hyposulphit oxydirt. Letzteres wird am besten durch Oxydation des Polysulphids erhalten, welches durch Auflösung von Schwefel in dem Sulphid entsteht: $[(CH_3)_3S]_2S + 4S = [(CH_3)_3S]_2S_5$. Setzt man letzteres einige Tage lang der Luft aus, so krystallisirt Schwefel aus und das Hyposulphit bleibt in Lösung, das durch vorsichtiges Abdampfen als 4seitige Prismen mit $1H_2O$ erhalten wird: $[(CH_3)_3S]_2S_5 + 3O = [(CH_3)_3S]_2S_2O_3 + 3S$. Dieses Salz ist sehr hygroskopisch, wenig löslich in Alkohol und besitzt alle Reactionen eines alkalischen Hyposulphits. Ueber Phosphorsäureanhydrid verliert es sein Krystallwasser. Um die Constitution des Salzes auszudrücken, nimmt Vf. das gleichzeitige Vorhandensein von 2-, 4- und 6werthigem Schwefel darin an. In dem entsprechenden Polysulphid, aus welchem es entstanden ist, ist aller Sauerstoff durch Schwefel vertreten:



Trimethysulphinhyposulphit



Trimethylsulphinpolysulphid

Das wasserfreie Hyposulphit giebt beim vorsichtigen Erwärmen auf 135° Methylsulphid aus. Hierbei bleibt eine Verbindung zurück, welche ein Methylhyposulphit des Trimethylsulphins zu sein scheint:

$$[(CH_3)_3S]_2S_2O_3 - S(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ (CH_3)_3S \end{matrix} > S_2O_3.$$

Beim Erhitzen auf 140° wird schweflige Säure entwickelt. Das Oxalat des Trimethylsulphins wird durch Einwirkung von oxalsaurem Silber auf das Jodid erhalten und bildet durchsichtige hygroskopische Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Durch sorgfältiges Erhitzen auf 110° geht das Krystallwasser weg und bei 140° entweicht Methylsulphid, wonach reines Methyloxalat zurückbleibt:

$$[(CH_3)_3S]_2(COO)_2 + H_2O = (CH_3)_2(COO)_2 + 2S(CH_3)_2 + H_2O.$$

Das Chromat und Jodat des Trimethylsulphins werden durch die entsprechenden Silbersalze dargestellt, beide schmelzen bei 140°, explodiren aber bald danach, wobei das erstere grünes Chromoxyd zurücklässt. (Chem. N. **37**. 130.)

W. Koenigs, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzolsulphinsäure.* 2 Mol. der letzteren wurden mit 1 Mol. $NaNO_2$ und Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, wobei man weisse Krystalle von der Formel $(C_6H_5SO_2)_2HNO$ erhielt. Die Verbindung verhält sich wie ein gemischtes Säureanhydrid von salpetriger Säure und Sulphinsäure und zerfällt beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren sowie durch Zusatz von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur in diese Componenten; mit Wasser und salzsaurem Anilin gekocht

giebt sie Phenol; mit verdünnter Kalilauge oder Barytlösung geschüttelt und das Filtrat mit salzsaurem Anilin versetzt, entsteht Diazoamidobenzol und benzolsulphinsaures Diazobenzol. Wird die Verbindung in alkoholischer Lösung noch weiter mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht $(C_6H_5SO_2)_2NO$ vom Schmelzp. 98°. Zu einem ähnlichen Körper scheint Zuckschwerdt (1874. 296) durch Oxydation des äthylsulphinsauren Zinkes mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure gelangt zu sein: er erhielt eine Verbindung, welche er *Trisulphonäthyl-Stickoxyd* nennt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 615.)

E. Jahns, Ueber das *Verhalten des Borax zu Salicylsäure und der Borsäure zu Salicylsäuresalzen*. Vf. hat verschiedene Salze, welche Borsäure und Salicylsäure enthalten, dargestellt: bordisalicylsaures Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium und Calcium. Er macht genauere Angaben über deren Entstehung, Constitution und Eigenschaften. (Arch. Pharm. [3] **12**. 212.)

Nagajosi Nagai, Ueber *Diacet-α-Homoprotecatechusäure*, $C_6H_3(CH_2.COOH)(OC_2H_3O)^{mp}$. Dieselbe wird erhalten, wenn man α-Homoprotocatechusäure mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid erhitzt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 650.)

E. Caventou und **Girard**, Ueber die *Einwirkung von Kalium auf Anilin*. Schon früher haben die Vff. mitgetheilt, dass bei dieser Reaction Azobenzid entsteht. Bei Fortsetzung der Untersuchung fanden sie unter den Producten auch eine Verbindung, welche die Eigenschaften des Amidodiazobenzols besitzt. Um sich über die Bildung desselben Aufschluss zu verschaffen, liessen sie Kalium auf Azobenzid bei Gegenwart von Anilin einwirken: Das Product besitzt die Eigenschaften des Amidodiazobenzols, wahrscheinlich gemischt mit einem Phenylderivate des Amidodiazobenzols. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 338.)

Ferd. Tiemann und **Nagajosi Nagai**, Ueber *Abkömmlinge der Kaffeesäure und der Hydrokaffeesäure, sowie die Synthese der Kaffeesäure*. Nachdem die Vff. gezeigt, dass die Ferulasäure sich mittels der Natriumacetat-Essigsäureanhydridreaction synthetisch aus Vanillin darstellen lässt und dass wahrscheinlich Beziehungen zwischen der Ferulasäure und Kaffeesäure existiren, ist es ihnen jetzt gelungen, den experimentellen Nachweis zu führen, dass die *Ferulasäure eine Monomethylkaffeesäure* ist. Acetvanillin, $C_6H_3(COH).(OCH_3)^m(OC_2H_3O)^p$, (durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Vanilin erhalten) giebt mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzt *Acetferulasäure*. Wird diese mit conc. Natronlauge gelöst, einige Zeit damit gekocht und dann mit Salzsäure versetzt, so erhält man eine krystallinische Ausscheidung von Ferulasäure, $C_6H_3(CH{=}CH{-}COOH)(OCH_3)^m(OH)^p$, welche identisch mit der aus Asa foetida isolirten ist, Sie ist eine hydroxylirte methoxylirte Zimmtsäure und geht demnach durch Einwirkung reducirender Agentien in eine 2 Wasserstoffatome mehr enthaltende Verbindung, *Hydroferulasäure*, $C_6H_3(CH_2{-}CH_2{-}COOH)(OCH_3)^m(OH)^p$, über. Tauscht man nun das Methyl ihrer Methoxylgruppe gegen Wasserstoff aus, so erhält man eine dihydroxylirte Zimmtsäure, welche den Protocatechurest, $C_6H_3(OH)_2C{=}$, enthält und in welcher also das eine der beiden Phenolhydroxyle in der Meta-, das andere in der Parastellung zu der Kohlenstoff-Seitenkette steht. Eine Realisirung dieser Reaction ist nicht vollständig gelungen. Umgekehrt muss eine sich von der Protocatechusäure ableitende dihydroxylirte Zimmtsäure in Ferulsäure verwandelt werden, wenn man den Wasserstoff der in der Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette befindlichen Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt, und endlich müssen identische Verbindungen erhalten werden, wenn man entweder diese Substitution in beiden Phenolhydroxylen der der Protocatechureihe angehörigen Dioxyzimmtsäure vornimmt oder in das Phenolhydroxyl der Ferulasäure an Stelle von Wasserstoff Methyl einschiebt. Die Vff. haben diesen Weg eingeschlagen, um zu entscheiden, ob eine seit längerer Zeit bekannte Dioxyzimmtsäure, nämlich die zuerst von Hlasiwetz (1867. 337) aus der Kaffeegerbsäure dargestellte Kaffeesäure, in der soeben erläuterten Beziehung zur Ferulasäure steht, was wahrscheinlich war, da die Kaffeesäure beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Protocatechusäure übergeführt wird. Zu dem Ende wurden einerseits reine Kaffeesäure und andererseits Ferulasäure mit Kaliumhydrat und Jodmethyl behandelt, wodurch neutrale Aether erhalten wurden, die man zur Gewinnung der methylirten Säuren mit Alkali verseifte. Die auf diese Weise aus der Ferula- und Kaffeesäure dargestellten Verbindungen erwiesen sich als vollständig identisch. Die Ferulasäure wird durch diesen Versuch als Monomethylkaffeesäure charakterisirt und die durch vollständige Methylirung auf dem einen oder anderen Wege erhaltene neue Säure muss als Dimethylkaffeesäure oder als Methylferulasäure bezeichnet werden. Die Identität beider Säuren wurde noch durch Ueberführung derselben in das entsprechende Hydroderivat: *Hydrodimethylkaffeesäure*, $C_6H_3(CH_3{-}CH_2{-}COOH)(OCH_3)_2^{mp}$, nachgewiesen. Der Theorie entsprechend wurde aus der Kaffeesäure noch eine zweite Monomethylkaffeesäure, die *Isoferulasäure*, $C_6H_3(CH{=}CH{-}COOH)(OH)^m.(OCH_3)^p$, erhalten, die sich durch Natriumamalgam in Hydroisoferulasäure, $C_6H_3(CH_2{-}CH_2{-}COOH)(OH)^m(OCH_3)^p$, umwandeln liess. Die durch die vorstehenden Versuche nachgewiesenen Beziehungen der Kaffeesäure zur Ferulasäure und Protocatechusäure liessen voraussehen, dass das Diacetylderivat der erstgenannten mittels der Natrium-

acetessigsäureanhydrid-Reaction aus Protocatechualdehyd darzustellen sei, was in der That gelang. Durch 6stündiges Erhitzen von 2 Thln. Protocatechualdehyd mit 2 Thln. frisch geschmolzenem Natriumacetat und 6 Thln. Essigsäureanhydrid erhielt man Diacetkaffeesäure, $C_6H_3(CH-CH-COOH)(OC_2H_3O)_2^{mp}$, welche beim Erhitzen mit Kalilauge leicht in Kaffeesäure übergeht. Die so erhaltene Kaffeesäure war vollkommen identisch mit der natürlichen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 646.)

L. Landshoff, Ueber *Methylderivate des α-Naphtylamins*. Durch Einleiten von Chlormethyl in Naphtylamin bei 150—180° wurde ausser dem erwarteten Methylnaphtalin (s. u.) Dinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2NH$, erhalten. Dasselbe krystallisirt in weissen grossen quadratischen Blättchen, schmilzt bei 111° und ist identisch mit der nach Girard u. Vogt (1871. 512) durch Erhitzen von Naphtylamin mit salzs. Naphtylamin erhaltenen Base. Beide Verbindungen geben mit Kaliumnitrit u. Eisessig das gleiche Nitrosodinaphtylamin, $(C_{10}H_7)_2(NO)N$. Neben dem Dinaphtylamin hatte sich auch *Monomethylnaphtylamin*, $(C_{10}H_7)(CH_3)HN$, gebildet, welches ein dunkelbraunes, an der Luft schnell dunkel u. undurchsichtig werdendes Oel bildet. Dieses geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in *Acetylmonomethylnaphtylamin*, $C_{10}H_7(CH_3)(C_2H_3O)N$, über. Ein höher methylirtes Naphtylamin konnte durch Einwirkung von Chlormethyl nicht erhalten werden; dagegen erhielt man durch Erhitzen von 1 Mol. Naphtylamin, in Methylalkohol gelöst, mit etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl in geschlossenen Röhren auf 100° *Dimethylnaphtylamin*. $C_{10}H_7(CH_3)_2N$. Dasselbe giebt mit Jodmethyl auf 100° erhitzt *Trimethylnaphtylammoniumjodid*, $C_{10}H_7(CH_3)_3NJ$, welches mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt in *Trimethylnaphtylammoniumhydroxyd*, $C_{10}H_7(CH_3)_3N(OH)$, überging. (Ber. Chem. Ges. **11**. 634.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Th. Schlösing u. **A. Müntz**, Untersuchungen über die *Nitrification durch organisirte Fermente*. Die früheren Versuche (S. 51), welche ergeben haben, dass die natürliche Nitrification unter Mitwirkung organisirter Fermente erfolgt, legten die Frage nahe, ob die Fähigkeit, den Stickstoff zu verbrennen, ein Attribut bestimmter Organismen sei oder ob dieselbe allen niederen Organismen, welche die Oxydation der organischen Substanz überhaupt zu bewirken vermögen, zukommt. Zu diesem Zwecke wurde besonders die Wirkung von Penicillium glaucum, Aspergillus niger, Mucor mucedo und racemosus, Mycoderma vini und Mycoderma aceti untersucht. Man liess diese Species auf Mitteln sehr verschiedenen Ursprunges, welche organischen oder ammoniakalischen Stickstoff enthielten, sich entwickeln und hielt die dabei für die Nitrification nothwendigen Bedingungen ein, nämlich angemessene Temperatur, Feuchtigkeit, Gegenwart von Luft und kohlensaurer Kalk. Die Resultate waren alle negativ und deshalb muss man schliessen, dass diejenigen niederen Organismen, welche besonders geeignet sind, die Verbrennung des Kohlenstoffes zu bewirken, ohne Wirkung auf den Stickstoff sind. Dagegen spielen sie bei der Nitrification gerade die umgekehrte Rolle, indem sie sich von dem Stickstoffe der betreffenden Substanzen ernähren. Sie verbrauchen zu diesem Zwecke die schon gebildete Salpetersäure und verwandeln dieselbe zuerst in organische Substanz, darauf, zum Theil wenigstens, in freien Stickstoff, und deshalb wirken sie bei der Nitrification nachtheilig, indem sie die Menge des an der Erdoberfläche vorhandenen gebundenen Stickstoffes vermindern. Die Fähigkeit, die Nitrification zu bewirken, scheint also besonderen Organismen zugeschrieben werden zu müssen, deren Natur noch festzustellen ist. (C. r. **86**. 892.)

M. Abeles, *Beiträge zur Kenntniss des Glykogens*. 1. *Darstellung von Glykogen mittels Chlorzink*. Die genaue Bestimmung des Glykogengehaltes in den Muskeln ist nur möglich durch Zerkochen derselben mit Kalilauge. Die Anwendung derselben bedingt aber einen sehr grossen Verbrauch der Jodkaliumquecksilberjodidlösung. Vf. scheidet die Eiweisskörper statt durch diese Lösung durch Chlorzink ab. Die Muskeln werden mit Wasser unter Zusatz von Kalilauge vollständig zerkocht, die erhaltene Flüssigkeit so weit mit Salzsäure versetzt, dass sie eben noch deutlich alkalisch reagirt, hierauf unter Zusatz von Chlorzinklösung 20—40 Minuten lang gekocht, wodurch sich das Eiweiss in dichter Masse ausscheidet und die Flüssigkeit leicht filtrirbar wird. Das schliesslich durch Alkoholfällung erhaltene Glykogen muss verascht und die Asche in Abzug gebracht werden. Eine Zuckerbildung aus Glykogen beim Kochen mit Chlorzink findet nicht statt. 2. *Verhalten des Muskelglykogens unter Einwirkung von Curare*. Bei einem Hunde, der 5 Tage gehungert hatte, betrug der Zuckergehalt des Blutes 0,046 p. c., eine Stunde nach Vergiftung mit Curare (künstliche Respiration) 0,13 p. c. Diese Zunahme ist nach dem Vf. so bedeutend, dass sie sich aus dem Verbrauche der geringen nach 5 Tagen etwa noch restirenden Quantität Leberglykogen nicht erklären lässt. Vf. verglich darauf hin den Glykogengehalt der Muskeln vor und nach der Curarisirung. Zu dem Zwecke wurde an narkotisirten Thieren die Schenkelmusculatur einer Seite herausgeschnitten, die Wunde geschlossen, Curare injicirt und später die Musculatur des zweiten Schenkels herausgenommen. Die Curarewirkung dauerte 25 Minuten bis 1¾ Stunden. In allen Fällen war der Glykogengehalt des curari-

sirten Muskels noch etwas grösser als der des nicht curarisirten, eine Abnahme des Glykogengehaltes, wie sie vorausgesetzt wurde, also jedenfalls nicht vorhanden. 3. *Verbindung des Glykogens mit Baryt.* Setzt man zu einer Glykogenlösung eine gesättigte Auflösung von Aetzbaryt, so entsteht sofort ein voluminöser weisser Niederschlag, der sich nach längerem Stehen ziemlich gut absetzt. Derselbe, auf einem Filter von Seidengewebe gesammelt und im Vacuum schliesslich bei 100° getrocknet, ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_{16}Ba$. Der Niederschlag entsteht auch direct beim Zusatze von Barytwasser zum Leberdecoct und das Glykogen lässt sich aus demselben durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit setzen, jedoch ist diese Methode zur Darstellung nicht gerade zweckmässig, da sich der schwefels. Baryt aus der Glykogenlösung nur sehr schwierig und langsam absetzt. (Wien. med. Jahrb. 1877. 551; Med. C.-Bl. 16. 268.)

N. Gréhant, *Absorption von Kohlenoxyd durch den Oryanismus.* Vf. hat Versuche angestellt, aus welchen er schliesst, dass der Mensch oder das Thier durch $^1/_2$ stündiges Athmen in einer Atmosphäre, welche nur $^1/_{179}$ Kohlenoxyd enthält, dieses Gas in hinreichend grosser Menge absorbirt, damit etwa die Hälfte der rothen Blutzellen durch Verbindung mit Kohlenoxyd unfähig wird, Sauerstoff zu absorbiren, während in einer Atmosphäre, welche $^1/_{1449}$ des Gases enthält, etwa der vierte Theil der Blutzellen sich damit verbindet. (C. r. 86. 895.)

B. Finn, Experimentelle Beiträge zur *Glykogen- u. Zuckerbildung in der Leber.* (Med. C.-Bl. 16. 231.)

7. Analytische Chemie.

Huizinga, Ueber einen *neuen, leicht herstellbaren Dialysator.* Das Bestreben, bei der Dialyse die Membranfläche im Verhältnisse zum Inhalte des Gefässes sehr gross zu machen, hat in den letzten Jahren u. A. zur Verwendung der Erbswurstdärme, welche aus vegetabilischem Pergament gefertigt werden, geführt. Eine Methode, welche in einer Abänderung der vom Vf. früher (1876. 387) empfohlenen besteht, ist folgende: Man klebt sich aus Pergamentpapier rechteckige Düten zusammen, wozu man als Klebmittel eine warme 15-procentige Gelatinelösung benutzt, der man 3—5 p. c. gelöstes chroms. Kali zufügt. Die geklebten Düten werden dann dem Lichte ausgesetzt, damit der Leim erhärtet. Letzterer lässt sich in Flaschen aus undurchsichtigem Glase aufbewahren, muss aber vor jedesmaligem Gebrauche im Wasserbade erwärmt werden. Die oberen Oeffnungen der Düten werden dann durch passende Rahmen aus Hartgummi aufgespannt. Beim Gebrauche werden sie mit der Flüssigkeit, welche man der Dialyse aussetzen will, gefüllt und mehrere nebeneinander in einem Gefässe mit Wasser aufgehängt. Handelt es sich um ein rasches Auswaschen diosmirender Stoffe, so muss man für eine möglichst rasche Erneuerung des Wassers sorgen, welches von unten abläuft und von oben wieder nachgefüllt wird. (Naturf. II. 155.)

P. Griess, Ueber *Metadiamidobenzol als Reagens auf salpetrige Säure.* Dasselbe ist noch empfindlicher als die vom Vf. empfohlene Diamidobenzoësäure (1870. 456). Es lässt sich mit demselben noch 0,1 mg salpetrige Säure im Liter nachweisen. (Ber. Chem. Ges. II. 624.)

C. Preusse und **Ferd. Tiemann,** Ueber *Bestimmungen der salpetrigen Säure.* Die Vff. haben die in der vorstehenden Notiz empfohlene Reaction geprüft und gefunden, dass auf sie sehr wohl eine vergleichende calorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure gegründet werden kann. (Ber. Chem. Ges. 11. 627.)

Dragendorff, Ueber eine *neue Reaction des Brucins.* Es ist längst bekannt, dass, wenn man Brucin in conc. Schwefelsäure löst und darauf etwas Kaliumdichromat hinzufügt, ähnlich als wollte man die bekannte Strychninprobe ausführen, das reine Brucin eine dunkelgrüne Lösung giebt, dass es aber, wenn man die Lösung in concentrirte Schwefelsäure oder Schwefelsäuredi- resp. -trihydrat zunächst mit etwas Salpetersäure versetzt und die erste Farbenreaction des Brucins abblassen lässt, später nach Zusatz von Kaliumdichromat diese Färbung nicht mehr giebt und die Farbenreaction eventuell vorhandenen Strychnins nicht stört. Ferner ist bekannt, dass in wässerigen Lösungen von Brucinsulphat Kaliumdichromat allmälig einen deutlich krystallinischen Niederschlag erzeugt und dass eine ähnliche krystallinische Masse erhalten werden kann, wenn man Brucin mit verdünnter Chromsäurelösung übergiesst. Vf. ist zufällig noch auf eine andere Reaction des Brucins aufmerksam geworden, welche mittels Chromsäure ausgeführt werden kann. Löst man Brucin in einer Mischung von einem Raumtheile reiner Schwefelsäure und neun Raumtheilen Wasser auf, so resultirt eine farblose Flüssigkeit. Bringt man in diese mittels des Glasstabes kleine Mengen einer sehr verdünnten wässerigen Solution von Kaliumdichromat, so färbt sich die ganze Flüssigkeit für einige Secunden schön himbeerroth, um dann allmälig in Rothorange und später in Braunorange überzugehen. In der Wärme erfolgt dieser Farbenübergang schneller, wie in der Kälte; es ist empfehlenswerth den Versuch bei Zimmertemperatur anzustellen. Die Empfindlichkeit dieser Probe ist sehr bedeutend. Lösungen 1 : 1000 nehmen

sogleich schön tiefrothe Färbung, etwa wie der aus Himbeeren gepresste Saft, an; auch in 1 : 10000 ist die Reaction sehr deutlich zu beobachten, wenn man einen Ueberschuss von Kaliumdichromat vermeidet. Da man, selbst wenn aus Leichentheilen das Brucin nicht ganz rein isolirt sein sollte, mit einer Mischung von 1 Raumthl. Schwefelsäure und 9 Raumtheilen Wasser farblose Lösungen desselben erhält, so hat diese Reaction einen gewissen Vorzug vor solchen, bei denen concentrirtere Säuren in Anwendung kommen, welche durch begleitende fremde Stoffe dunkel gefärbt werden. Offenbar handelt es sich hier um eine ähnliche Oxydation des Brucins wie z. B. beim Erwärmen mit säurehaltiger Queckailberoxydullösung, wobei, wie Flückiger gezeigt hat, gleichfalls eine Rothfärbung eintritt. Die Oxydation erfolgt hier aber, Dank des stärkeren Oxydationsvermögens der Chromsäure, schneller und in der Kälte, ohne doch so schnell, wie z. B. bei Einwirkung von Salpetersäure auf Solutionen des Brucins in concentrirterer Schwefelsäure, zu verlaufen. (Arch. Pharm. [3] 12. 209.)

Bemerkungen zu Dr. Soxhlets vorläufiger Mittheilung über das Reductionsverhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen,

von

R. Ulbricht.

Unter obigem Titel machte Dr. F. Soxhlet (S. 218 u. 236) Mittheilung über Versuche, denen zufolge die Annahme, dass 1 Aeq. Dextrose oder Invertzucker 10 Aeq. Kupferoxyd reducirt, unrichtig ist.

Ohne im Mindesten das Verdienst des Hrn. Dr. Soxhlet schmälern zu wollen, sehe ich mich doch zu einigen Bemerkungen veranlasst, um zu zeigen, dass ich mindestens gleichzeitig mit ihm denselben Gegenstand bearbeitet habe und auch zu fast gleichen Resultaten gelangt bin, den obigen Satz sogar schon vor ihm, wenngleich in nicht so entschiedener Weise und zum Theil nur in engerem Kreise aussprach:

1. Bereits seit 1871 mit dem Studium der Methoden der Weinanalyse beschäftigt, habe ich schon in Bd. 4. Hft. 1 der Annal. der Oenologie Beiträge zur Methode der Zuckerbestimmung geliefert, und heisst es dort u. a: „Die vorstehende Untersuchung, über welche ich der Wichtigkeit des bezüglichen Gegenstandes wegen besonders ausführlich berichtete, berechtigt mich zu der Annahme, dass bei allen früheren Zuckerbestimmungen, bei welchen man es mit stärker verdünnten und durch Bleisalze, resp. Kohle entfärbten Lösungen zu thun hatte, der Zuckergehalt des untersuchten Stoffes zu niedrig gefunden wurde". Und in meinem „Leitfaden für die quantitative Analyse", welcher zunächst nur für die Studirenden hiesiger Akademie bestimmt ist und bereits seit dem 28. Januar d. J. sich in den Händen derselben befindet, heisst es auf S. 94: „Der Zucker im Moste, Weine und im Biere ist Glykose, resp. Maltose. Die genaue Bestimmung derselben halte ich heute deswegen für unmöglich, weil uns die Momente noch unbekannt sind, welche auf die Resultate influiren, und die Grösse dieses Einflusses" — und auf S. 97: „Meiner Meinung nach können nur dann vergleichbare Werthe erhalten werden, wenn man bei der Bestimmung des Zuckers im Moste und Weine (wohl auch im Biere?) bis in die kleinsten Details hinein sich streng an eine Methode hält, und Most genau so wie Wein, Rothwein wie Weisswein, Tischwein wie Ausbruch, untersucht". Damit ist freilich nicht gesagt, das von Fehling aufgestellte und von Neubauer bestätigte Verhältniss existire nicht, sondern nur, dass es sich — und zwar nicht allein nach dem Verdünnungsgrade, resp. nach der Grösse des Kupferüberschusses, sondern auch anderen Umständen gemäss — ändern kann, die Kenntniss der Grösse des Einflusses dieser Umstände aber uns gestatten wird, Correcturen (im Nothfalle giebt es höchst wahrscheinlich auch noch einen anderen Weg zur genauen Bestimmung

der Glykose und einiger anderer Zuckerarten, nur dürfte er kaum der kürzere und augenblicklich noch nicht betretbar sein) anzubringen (Ann. d. Oen. 4. 54), um das Resultat von diesen Einflüssen frei zu machen.

2. Von mir im Januar, Mai und Juni 1877 (S. 258—325 meiner Notizbücher) angestellte (27) Versuche ergaben, „dass innerhalb gewisser Grenzen die Menge des durch eine gewisse Menge Dextrose abgeschiedenen Kupferoxyduls um so mehr beträgt, je grösser der Ueberschuss an Kupferlösung ist". Dieses Resultat stimmt ganz u. gar mit dem auf S. 222 von Hrn. Dr. Soxhlet mitgetheiltem überein. Demungeachtet möchte ich nicht behaupten, „dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittels alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist"; es giebt schon Mittel und Wege, „bei Bestimmung unbekannter Zuckermengen die Grösse des nothwendiger Weise zuzusetzenden Ueberschusses" zu reguliren. Uebrigens habe ich bei zahlreichen comparativen maass- und gewichtsanalytischen Versuchen gefunden, dass beide Methoden zu gleichen Resultaten führen, gehöre aber auch nicht zu jenen, welche die Titrirmethode durch die gewichtsanalytische verdrängen wollen.

3. Hrn. Dr. Soxhlet gebührt das Verdienst, nach Neubauer zuerst wieder eine bestimmte Menge reinsten Traubenzuckers mit einer bestimmten Menge nach Fehling's Vorschrift bereiteter Kupferlösung in Wechselwirkung gebracht zu haben, um zu prüfen, ob das Verhältniss 1:10 besteht oder nicht.* Dass aber dieses Verhältniss nicht unter allen Umständen besteht, auf indirectem Wege gefunden zu haben, dieses Verdienst darf wohl auch ich mir (Ann. d. Oen. 4. Hft. 1) beimessen. Ganz Recht hat also Hr. Dr. Soxhlet nicht, wenn er sagt, es sei sonderbar, dass der von Fehling um 3 p. c. unrichtig angegebene Wirkungswerth 30 Jahre lang keine Correctur erfahren habe. Meiner Ansicht nach liegen die Dinge heute so: unter ganz bestimmten Umständen reducirt 1 Aeq. wasserfreier Traubenzucker 10 Aeq. Kupferoxyd; dieses Verhältniss wird aber in messbarer Weise zerstört durch die Einwirkung anderer Umstände.

4. Ich kann es nicht unterlassen, Hrn. Dr. Soxhlet darauf aufmerksam zu machen, dass metallisches Kupfer die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff in wägbarer Menge zu absorbiren (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1878. 306) und deshalb die von ihm empfohlene Methode der Kupferbestimmung einer Modification bedarf.

5. Aetznatron aus Natrium habe ich schon seit April 1876 zur Darstellung Fehling'scher Lösung verwendet.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass alle bei meinen Untersuchungen über die Methoden der Weinanalyse und also auch der Zuckerbestimmung erhaltenen und noch nicht veröffentlichten Resultate im Archive der k. ungar. naturwissenschaftl. Gesellschaft zu Budapest zur Wahrung von Prioritätsansprüchen deponirt sind und dass ich meine Untersuchungen fortsetzen werde.

Ung.-Altenburg, 27. Mai 1878.

---

* Streng genommen gelten die Soxhlet'schen Zahlen nur eben für die Modalitäten, unter denen er arbeitete; so viel ich weiss, haben Fehling und Neubauer die Zuckerlösung nicht auf ein Mal, sondern in Portionen zur Kupferlösung fliessen lassen. Dass aber, je nachdem man in der einen oder anderen Weise vorgeht, etwas verschiedene Resultate erhalten werden müssen, dies anzunehmen berechtigen mich meine auf diesem Gebiete gemachten zahlreichen Erfahrungen.

Kleine Mittheilungen.

Ueber das „Gedeihen" und die Werthbestimmung des gebrannten Kalkes, von JOH. STINGL. Auf dem Gebiete der Baumaterialien-Lehre muss besonders dem wissenschaftlichen Theile eine grössere Aufmerksamkeit gewidmet werden; denn wer Gelegenheit hatte, Baumaterialien genauer, z. B. in chemischer Beziehung, zu untersuchen, der wird die hohe Wichtigkeit einer derartigen Prüfung leicht erfassen, da hierdurch viele äusserlich wahrnehmbare physikalische Veränderungen erklärt werden können. Wohl kommt man durch die reine Empirie auch mit der Zeit zur Einsicht über die Vor- oder Nachtheile eines Baumateriales, allein in den meisten Fällen geschieht dies zu spät. Von welchem Werthe eine genaue chemische Analyse und deren richtige Lesung ist, möge folgendes Beispiel für viele beweisen. Durch VON DODERER erhielt Vf. seiner Zeit einen Baustein zur Untersuchung, welcher eine sehr schöne grüne Farbe hatte und sich ausgezeichnet bearbeiten liess. Das Aeussere dieses Gesteines trug den Habitus von Serpentin und dasselbe wurde auch hierfür gehalten. Die chemische Analyse ergab für 100 Thle. des Steines:

60,86 p. c. Kieselsäure (SiO_2) 12,03 p. c. Aluminiumoxyd (Al_2O_3) 1,00 Eisenoxyd (Fe_2O_3)
2,06 „ Calciumoxyd (CaO) 1,12 „ Magnesiumoxyd (MgO) 8,95 Alkalien (als Na_2O ger.)
14,00 p. c. Wasser (H_2O).

Aus dieser Analyse folgte, dass das untersuchte Mineral mit Serpentin oder serpentinartigen Gesteinen gar nichts gemein hatte, sondern als ein Gemenge von feinen Quarzkörnern, die grünlich gefärbt waren, und einem oder mehreren in Zersetzung begriffenen alkalienreichen Mineralien aufgefasst werden musste. Und in der That verhielt es sich so — denn der Stein verlor beim Liegen an der Luft seine grünliche Farbe und überzog sich mit einer weisslichen mürberen Masse. Und so liessen sich mehrere Beispiele anführen, welche beweisen, dass die genaue chemische Kenntniss aller zum Baue benutzten Materialien für ein rationelles Baugewerbe unumgänglich nothwendig ist; denn die letzte Ursache der physikalischen Aenderungen vieler Baumaterialien, welche Veränderungen oft grosse Unannehmlichkeiten mit sich führen, liegt in den meisten Fällen in chemischen Vorgängen, denen diese Stoffe unterworfen sind.

Eines der wichtigsten Baumaterialien ist der gebrannte Kalk, seiner chemischen Natur nach mehr od. weniger verunreinigtes Calciumoxyd (CaO). Die meisten chemischen Untersuchungen in dieser Beziehung erstrecken sich auf das Rohmaterial, den sogen. Kalkstein, aus welchem das Calciumoxyd gewonnen wird. Wenn man nun, wie es meistens geschieht, aus der Zusammensetzung des rohen Kalksteines auf die Güte des daraus erhaltenen Kalkes schliesst, so kann man jedenfalls innerhalb sehr weiter Grenzen einen beiläufigen Maassstab für die Güte des gebrannten Kalkes erhalten. Man zog hiernach die Schlussfolgerung: Der Kalkstein darf ausser Feuchtigkeit u kohlensaurem Kalk nicht über 10 p. c. anderweitige erdige Bestandtheile enthalten. Unter diesen sogen. erdigen Bestandtheilen fasst man gewöhnlich Quarz, kieselsaure Thonerde, Eisenoxyd, die Magnesiumverbindungen — besonders in Form von Magnesiumcarbonat — und den Gyps, sowie die phosphorsauren Verbindungen zusammen. Ueber die Schädlichkeit dieser einzelnen verunreinigenden Bestandtheile im gebrannten Kalke herrschen verschiedene Ansichten. Die Einen schreiben der Kieselsäure und dem Thone, die Anderen den Magnesiumverbindungen schädlichere Einflüsse zu. In Wirklichkeit äussern die genannten Verunreinigungen jede in ihrer Art ihre nachtheiligen Wirkungen und man kann dieselben so erklären: Die kieselsäurehaltigen Verunreinigungen äussern besonders beim Brennprocesse selbst ihren schädlichen Einfluss, der besonders dann wächst, wenn die Asche des Brennstoffes direct mit dem Kalke in Berührung kommt. Hierdurch wird nämlich die Bildung von leicht schmelzbaren Doppelsilicaten ermöglicht, welche, wenn auch in so geringer Menge entstanden, dass von einem „todt gebrannt" noch nicht gesprochen werden kann, doch auf die Güte des gebrannten Kalkes ihren nachtheiligen Einfluss äussern. Dieser Einfluss besteht darin, dass die einzelnen Calciumoxyd-Theilchen gleichsam aneinander sintern und zum Theil von dem geschmolzenen Silicate umhüllt werden, wodurch die Einwirkung des Wassers beim Löschen gehemmt wird. Ein Gehalt an kohlensaurer Magnesia verursacht während des Brandes keine nachtheiligen Folgen. Die kohlensaure Magnesia verliert unter allen Umständen ihre Kohlensäure leichter als der kohlensaure Kalk. Im gebrannten Kalk äussert das Magnesiumoxyd seine nachtheiligen Wirkungen. Die neuesten Untersuchungen von THOMSON und BERTHELOT lehren uns, dass die Wasseraufnahme des Magnesiumoxydes gegenüber dem Calciumoxyde mit einer viel geringeren Energie erfolgt als bei diesem. Wenn man für diese Energie die sogen. Wärmetönung als Maassstab annimmt, so beträgt dieselbe bei der Bildung von Magnesiumoxydhydrat 3100, während sie bei der Bildung von Calciumoxydhydrat ca. 5 Mal mehr: 15100 beträgt. In Folge dessen entbindet auch das Magnesiumoxydhydrat bei seiner Bildung viel weniger Wärme als das Calciumoxyd. Bei der weiteren Einwirkung des Wassers auf die Oxydhydrate entbindet das Calciumoxydhydrat noch weitere Wärmemengen, während die Wärmeentbindung beim Magnesiumoxydhydrat gleich Null ist, da hierbei gar keine weitere Wasseraufnahme stattfindet. Diese Umstände bedingen mit die Begriffe „fetter" und „magerer" Kalk. Man nennt in der Praxis bekanntlich einen Kalk einen fetten, wenn 1 cbm gebrannter Kalk 2—5 cbm (W. KALISKI beschreibt in SEGER's Notizblatt 1873

den Kalk von Setzdorf in Schlesien, der 5 cbm Kalkbrei liefert) steifen Kalkbrei liefert, während man jenen Kalk, der pro Cubikmeter nur 1—2 cbm steifen Kalkbrei giebt, zu den mageren Kalken zählen muss. Die Thatsache, dass eine Kalksorte relativ mehr Kalkbrei liefert als die andere, bezeichnet man mit dem Ausdrucke „gedeihen". Es sind dies ganz allgemeine Bezeichnungen und gestatten keine genaue Beurtheilung der Güte eines Kalkes. Es giebt im „Guten" wie im „Schlechten" Abstufungen, und Vf. hat gesehen, dass ein guter fetter Kalk 2 bis 5 cbm Kalkbrei geben kann. Das ist gewiss eine Verschiedenheit, die eine präcisere Bestimmung verlohnt, abgesehen von dem Streben des Forschers, einen bestimmten Ausdruck für die Beurtheilung der Natur eines Körpers zu erhalten.

Wenn der Kalk zur Mörtelfabrication verwendet werden soll, dann kommt die wichtige Frage des sogen. „Gedeihens", oder richtiger gesagt der „Volumvergrösserung" des Kalkes zu berücksichtigen. Wie Vf. gehört hat, ist im Allgemeinen jener Kalk für die Mörtelfabrication der bessere, der aus einem bestimmten Quantum gebranntem Kalk eine grössere Quantität steifen Kalkbrei liefert. Man beantwortet bis jetzt diese Frage ganz empirisch. Der Kalklöscher löscht das zu einem Baue nöthige Kalkquantum nach seiner oft eigensinnig fest gehaltenen Schablone und kann natürlich zuletzt angeben, wie viel Kalkbrei er erhielt. Derartige Zahlen werden dann immer beibehalten, so lange der Kalk von demselben Orte bezogen wird, ohne zu bedenken, dass das fertige Product, der gebrannte Kalk, bedeutend, durch verschiedene Umstände bedingt, in seiner Güte variiren kann, wenn auch einmal vom rohen Kalksteine eine quantitative Analyse gemacht wurde. Dass einer derartigen Bestimmungsmethode jede wissenschaftliche Basis fehlt u. sie eigentlich auch zwecklos ist, da sie ein nachträgliches Resultat liefert, geht aus dem Gesagten hervor. Das Gedeihen des Kalkes erklärt man hierbei durch die Annahme, dass beim Löschen des Kalkes durch die frei werdende Wärme ein Theil des Wassers energisch verdampft wird, wodurch die Kalktheilchen der Art in ihre Moleküle zersplittert werden, dass sie einen mehr oder weniger grösseren Raum einnehmen. Diese Erklärung ist unrichtig u. giebt keinen bestimmten Anhaltspunkt für das Gedeihen des Kalkes.

Folgende Versuche sollen beweisen, dass diese erwähnten Verhältnisse auf rationelle Weise genau präcisirt werden können.

Der chemische Vorgang beim Löschen des Kalkes besteht bekanntlich darin, dass aus dem Calciumoxyd (CaO) durch Wasseraufnahme Calciumhydroxyd ($Ca(OH)_2$) gebildet wird, wobei folgende chemische Gleichung besteht: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Das heisst: 56 Gewthle. Calciumoxyd nehmen 18 Gewthle. Wasser auf und bilden 74 Gewthle. Calciumoxydhydrat. In Procenten ausgedrückt lautet dies: 100 Gewthle. Calciumoxydhydrat bestehen aus 75,7 p. c. Calciumoxyd und 24,3 p. c. Wasser. Es handelte sich nun darum zu bestimmen, ob dies Calciumoxyd in dem Kalkbreie als solches enthalten sei, und wenn ja, es daraus abzuscheiden und dessen Volumverhältnisse zu untersuchen.

Wenn man reines gebranntes Calciumoxyd in Alkohol von 80 — 90 Volumprocenten bringt, so entzieht dasselbe allmälig dem Alkohol Wasser, verwandelt sich nach längerer Zeit in ein zartes Pulver, ohne dass die Kohlensäure der Luft oder überschüssiges Wasser nachtheilig auf den Versuch einwirken. Wird dieses zarte Pulver auf einem Filter gesammelt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt, so besteht dasselbe aus 75,73 p. c. Calciumoxyd und 24,08 p. c. Wasser, ein Beweis, dass diese Verbindung Calciumhydroxyd ist. Unter dem Mikroskope erscheint dasselbe aus feinen Körnchen bestehend. Es war nun zu sehen, ob das Calciumhydroxyd in einem Kalkbrei in dieser Form ebenfalls enthalten sei. Wird ein auf gewöhnliche Art erhaltener Kalkbrei in Alkohol unter Umrühren geschüttet, so erhält man wieder ein zartes körniges Pulver von demselben Aussehen unter dem Mikroskope — der Gestalt und Grösse nach — wie das früher erwähnte reine Calciumhydroxyd und die quantitative Analyse bestätigt, dass man es hier wieder mit Calciumhydroxyd zu thun hat. Bei diesem Versuche darf man nur das nach heftigem Aufrütteln in der Flüssigkeit in Suspension bleibende Calciumhydroxyd nehmen, da alle das Calciumoxyd verunreinigenden Bestandtheile sich rasch zu Boden setzen. Das Calciumhydroxyd muss daher in jedem Kalkbrei als solches vorhanden sein und bildet gleichsam das Skelet desselben. Dies festgestellt, galt es nun, die Volumverhältnisse — die Dichte — dieses Calciumhydroxydes auf die eine und andere Art erhalten, zu ermitteln. Diese Dichtenbestimmungen wurden in Alkohol ausgeführt, welcher vorher durch frisch gebranntes Calciumoxyd so weit als hierdurch möglich ist entwässert wurde. Dieser Alkohol wirkte weder auf den gebrannten Kalk noch auf das Calciumhydroxyd ein. Diese Versuche erfordern viel Umsicht und Geduld, da besonders das zarte Pulver des Calciumhydroxydes lange in Suspension bleibt. Man muss daher das Piknometer über Schwefelsäure und bei Luftabschluss stehen lassen. Die Dichte des Calciumhydroxydes wurde im Durchschnitte zu 2,0068 gefunden und hierbei constatirt, dass das direct dargestellte Calciumhydroxyd dieselben Volumverhältnisse besitzt, wie das aus einem Kalkbrei nach der früher erwähnten Art abgeschiedene.* Wir haben früher

---

* Die Dichten sind bei 17,5°C. und bei gewöhnlichem Luftdrucke bestimmt worden. Die Dichte des Calciumoxydes bei gewöhnlichem Barometerstande und bei 17,5°C. wurde auf diese Weise zu 2,2896 gefunden. Die in GMELIN's Lehrbuch der physikalischen Chemie angegebenen Dichten des CaO: 3,16, 3,17 müssen auf H_2O von 4°C. und Vacuum bezogen sein.

gesehen, dass zur Bildung von 100 Gwthln. Calciumhydroxyd 75,7 Gwthle. Calciumoxyd und 24,3 p. c. Wasser nöthig sind. Diese Gewichtsmengen in Volumen ausgedrückt, ergeben:

$$\frac{75,7}{2,2896} = 33,06 \text{ Vol. Calciumoxyd und } 24,3 \text{ Vol. Wasser.}$$

Wenn daher bei der Bildung des Calciumoxydhydrates weder Ausdehnung noch Contraction stattfände, so müssten obige 100 Gwthle. ein Volumen von $33,06 + 24,3 = 57,36$ einnehmen, was einer berechneten Dichte von $\frac{100}{57,36} = 1,7433$ entsprechen würde. Die directe Dichtenbestimmung ergab aber eine Dichte von 2,0068, was beweist, dass bei der Bildung von Calciumoxydhydrat unter allen Umständen — sowie bei den meisten chemischen Verbindungen — eine Contraction der materiellen Theilchen erfolgt. Es lassen sich nun die Volumverhältnisse des Calciumhydroxydes genau theoretisch bestimmen. Wir haben gesehen, dass bei der Bildung des Calciumhydroxydes, keine Ausdehnung und keine Contraction vorausgesetzt, aus 33,06 Vol. Calciumoxyd durch Wasseraufnahme 57,36 Vol. Calciumhydroxyd entstünden, was eine Volumzunahme von $\frac{57,36}{33,06} = 1,73$ betragen würde. Da die wirkliche Dichte des Calciumhydroxydes aber 2,0068 ist, so nehmen die 100 Gwthle. Calciumoxydhydrat in Wirklichkeit: $\frac{100}{2,0068} = 49,83$ Volumen ein, was eine Volumvergrösserung des Calciumoxydes von $\frac{49,88}{33,06} = 1,5$ beträgt.

Dieses Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, besitzt nun die Eigenschaft, unter gewissen günstigen Umständen — und zwar hauptsächlich im Momente des Entstehens grössere Mengen Wasser derart aufzunehmen und festzuhalten, dass hierdurch eine breiartige Masse entsteht, wobei keine deutliche Trennung des flüssigen Wassers vom festen Calciumhydroxyde zu unterscheiden ist und dieser feste Körper sich weder abscheidet noch absetzt — ohne dass eine chemische Verbindung nach bestimmten Gewichtsverhältnissen erfolgte. Durch diese Wasseraufnahme muss natürlich das Volumen vergrössert werden — und je mehr Wasser auf diese Art festgehalten wird, desto grösser muss natürlich die Ausdehnung der ganzen breiartigen Masse sein; oder desto besser „gedeiht" der Kalk — oder desto „fetter" ist er.

Es giebt übrigens in der Chemie mehrere analoge Fälle von derartiger Wasseraufnahme, wobei gleichsam die flüssige Natur des Wassers mehr oder weniger alterirt wird, ohne dass eine chemische Verbindung im eigentlichen Sinne des Wortes erfolgt; denn derartige Gemenge verlieren das aufgenommene Wasser bei dessen Siedepunkt (100° C.). Ein sehr charakteristisches Beispiel ist z. B. der Vorgang beim sog. „Füllen" (d. h. Wassereinrühren) jener Seifen, die aus Palmöl erhalten werden. Diese Seifengattung nimmt sehr viel Wasser mechanisch auf, wobei entsprechend dieser Wasseraufnahme Gewichts- und Volumszunahme erfolgt. — Aehnlich ist es mit dem sog. Gedeihen des Kalkes. Auch das besteht in einer mechanischen Wasseraufnahme. Und die Kraft, welche dies bewirkt, kann nur die Adhäsionskraft sein, welche zwischen Wasser und entstehendem Calciumhydroxyd besteht. Diese Wasseraufnahme kommt unter allen Bestandtheilen, die ein gebrannter Kalk enthalten kann, nur dem Calciumoxyd zu und zwar dem freien Calciumoxyd. Durch diese Wasseraufnahme aber findet ganz natürlich der Menge des aufgenommenen Wassers entsprechend eine Gewichts- und Volumszunahme statt, ohne dass ein Zersplittern in die Molekülе erfolgte. Es wird sich zeigen, dass hierbei im Gegentheile noch eine Contraction zwischen Wasser und Calciumhydroxyd erfolgt.

Wird gepulvertes reines Calciumoxyd (oder auch in Stücken) in der Menge von 50 g in einem $^3/_4$ l fassenden Becherglase abgewogen und allmälig Wasser zugegeben, so entsteht zuerst Calciumhydroxyd unter bedeutender Wärmeentwickelung und dies nimmt nun immer mehr und mehr Wasser auf. Es bildet sich endlich ein dicker Kalkbrei, der noch weitere Mengen Wasser aufnimmt, wobei er sich endlich in einen dünnen Kalkbrei verwandelt, in welchem ein Glasstab noch aufrecht steht, und bei welchem keine Trennung in Wasser und Calciumoxydhydrat erfolgt; beim Umrühren mit dem Glasstabe bleiben noch Furchen, die einige Zeit sich erhalten, bevor eine ganz horizontale gleichförmige Oberfläche entsteht. Andererseits ist dieser Brei so dünn, dass er aus dem Becherglase bequem ausgegossen werden kann. Wird nun das Becherglas sammt Kalkbrei und Glasstab gewogen, so kann man dem Gewichte nach genau bestimmen, wie viel Wasser ein bestimmtes Quantum Calciumoxyd (in unserem Falle 50 g) aufzunehmen im Stande ist, bis ein Kalkbrei von der genau beschriebenen Consistenz entsteht. Auf diese Art wurde ermittelt, dass 50 g reines Calciumoxyd 580 g Wasser aufnahmen. Diese 50 g Calciumoxyd erfüllen einen Raum von $\frac{50}{2,2896} = 21,83$ ccm.

Unter der Voraussetzung nun, dass bei dieser Mischung keine Ausdehnung und keine Contraction stattfindet, müsste das Gemenge von Wasser und Calciumhydroxyd einen Gesammtraum von $21,83 + 580 = 601,88$ ccm einnehmen, was einer Dichte von $\frac{630}{601,83} = 1,0467$ entspräche. Wird aber die Dichte dieses Kalkbreies direct bestimmt, so erhält man hierfür 1,1007, ein Beweis, dass bei dieser Mischung eine Contraction stattfindet. Das wirkliche Volumen, welches dieser Kalkbrei

einnimmt, beträgt daher: $\frac{630}{1,1007} = 572,3$ ccm. Also auch hier sieht man, dass das Gedeihen des Kalkes nicht in einer Zersplitterung der Moleküle durch das verdampfende Wasser besteht, sondern dass sowohl bei der Hydratbildung des Calciumoxydes als auch bei der Entstehung des Kalkbreies eine Contraction stattfindet und mithin die Volumvergrösserung des Kalkbreies auf eine Wasseraufnahme durch das entstehende Calciumoxydhydrat zurückzuführen ist. Hierbei kommt noch der Umstand zu berücksichtigen, dass das Wasser das Calciumhydroxyd zu lösen im Stande ist, wodurch nothwendiger Weise ein innigeres Durchdringen, also eine grössere Oberflächenberührung, mithin grössere Adhäsionswirkung, stattfindet. Andererseits ist aber die Löslichkeit des Kalkes, besonders in heissem Wasser, so gering, dass kein eigentlicher Lösungsprocess erfolgen kann, so dass man im Kalkbrei gleichsam ein Mittelstadium zwischen Lösung und festem Körper vor sich hat. Die Wärmeentbindung beim Kalklöschen ist daher nicht als Ursache des Gedeihens des Kalkes aufzufassen, sondern diese Erscheinung ist nur eine begleitende des „Gedeihens". Die Thatsache, dass Calciumoxyd nicht gedeiht, wenn man Wasserdampf über dasselbe leitet, beweist nur, dass Wasser als flüssiges Medium zum Gedeihen nothwendig ist; denn nur dieses wird durch Adhäsionskraft zurückgehalten und hierdurch eine Gewichts und Volumvergrösserung hervorgebracht.

Diese Thatsachen wurden nun an drei Kalksorten weiter erprobt und bestätigt gefunden. Drei Kalksorten wurden in gut gebranntem Zustande einer genauen Analyse unterzogen und die Verhältnisse bei der Wasserbindung beobachtet. Ferner wurde genau ermittelt, wie viel 50 g jeder Kalksorte Wasser dem Gewichte nach aufnehmen, um einen dünnen Kalkbrei von der früher beschriebenen Consistenz zu liefern, und hierauf die Dichte dieses dünnen Kalkbreies bestimmt. Die erwähnten drei Kalkproben werden vorzüglich in der Bukowina und den angrenzenden östlichen Ländern verwendet und sind unter die vorzüglichen Kalke zu zählen.

Nr. 1: *Kalk von Kimpolung* (Bukowina).

Der Kimpolunger Kalk, welcher, in Fässer verpackt, in die Moldau, Türkei etc. versendet wird, enthält in 100 Thln.:

Calciumoxyd (CaO) . .	98,06 p. c.	Kieselsäure (SiO_2) . . .	0,30 p. c.
Magnesiumoxyd (MgO) . .	0,97 „	Kohlensäure (CO_2) und .	0,48 „
Eisenoxyd (Fe_2O_3) . .	0,14 „	Wasser (H_2O) . . .	
Aluminiumoxyd (Al_2O_3) .	0,51 „		

Derselbe bindet innerhalb einer Minute energisch das Wasser und zerfällt hierbei sehr rasch. 50 g dieses gebrannten Kalkes nehmen allmälig 552,5 g Wasser auf u. bilden hiermit einen dünnen Kalkbrei, in welchem ein Glasstab eben noch aufrecht steht. Die Dichte dieses Kalkbreies beträgt 1,1070 In 50 g dieses Kalkes sind nach der früheren Analyse 49,53 g Calciumoxyd enthalten, aus welchen 65,4 g Calciumhydroxyd entstehen, so dass dieser Kalkbrei aus 65,4 g Calciumhydroxyd, 536,6 g Wasser neben ca. 1 g Verunreinigung besteht. Da die 65,4 g Calciumhydroxyd nach Früherem ein Volumen von $\frac{65,4}{2,0068} = 32,5$ ccm einnehmen und hierzu 536,6 ccm Wasser zu rechnen sind, so nähme der Kalkbrei ein Gesammtvolumen von $32,5 + 536,6 = 569,1$ ccm ein, was einer Dichte von $\frac{602,5}{569,1} = 1,0579$ entspräche, wenn keine Contraction und keine Ausdehnung stattfände. Da aber die Dichte in Wirklichkeit zu 1,1070 gefunden wurde, so ist dies ein Beweis, dass bei der Bildung des Kalkbreies auch in diesem Falle eine Contraction stattfand. Das wirkliche Volumen dieses Kalkbreies beträgt daher $\frac{602}{1,107} = 543,8$ ccm.

Nr. 2: *Kalk von Krasna* (Bukowina).

Dieser Kalk, der in grosser Menge in der Bukowina erzeugt wird, enthält in 100 Thln.:

Calciumoxyd (CaO) . .	97,96 p. c.	Phosphorsäure (P_2O_5) . .	0,03 p. c.
Magnesiumoxyd (MgO) . .	1,30 „	Kieselsäure (SiO_2) . . .	0,14 „
Eisenoxyd (Fe_2O_3) . .	0,11 „	Kohlensäure und . .	0,11 „
Aluminiumoxyd (Al_2O_3) . .	0,41 „	Wasser ($CO_2 + H_2O$) .	

Dieser Kalk bindet das Wasser langsamer als der Kimpolunger Kalk, er braucht 8—10 Min. hierzu, hierauf zerfällt er vollständig und giebt einen schönen homogenen Kalkbrei, wie der frühere Kalk. 50 g dieses Kalkes nehmen allmälig 452 g Wasser auf und bilden zusammen einen dünnen Kalkbrei, in welchem ein Glasstab noch aufrecht steht u. bei welchem keine Trennung von Wasser und Calciumoxyd erfolgt. Die Dichte dieses Kalkbreies beträgt 1,1450.

In 50 g dieses gebrannten Kalkes sind 48,98 g Calciumoxyd enthalten, aus welchen 64,72 g Calciumhydroxyd entstehen. Dieser Kalkbrei enthält daher dem Volumen nach $\frac{64,72}{2,0068} = 32,25$ ccm Calciumhydroxyd und 436,26 ccm Wasser. Das Gesammtvolumen betrüge daher $33,25 +$

436,26 = 468,51 ccm, was einer Dichte von $\frac{502}{468,51}$ = 1,0715 entspräche. Da aber die Dichte direct zu 1,145 gefunden wurde, so ist dies ein Beweis, dass eine Contraction stattfindet, und der Kalkbrei unter diesen Umständen in Wirklichkeit ein Volumen von $\frac{502}{1,145}$ = 438,4 ccm einnimmt.

Nr. 3: *Kalk von Jesopul* (Galizien).

Der Kalk von Jesopul enthält in 100 Thln.:

Calciumoxyd (CaO) . .	94,68 p. c.	Kieselsäure (SiO_2) . . .	1,23 p. c.
Magnesiumoxyd (MgO) . .	0,86 „	Phosphorsäure (P_2O_5) . .	Spuren
Eisenoxyd (Fe_2O_3) . .	0,24 „	Kohlensäure und . .	1,86 p. c.
Aluminiumoxyd (Al_2O_3) . .	0,93 „	Wasser	

Dieser Kalk bindet noch langsamer als der vorhergehende das Wasser, zerfällt nach 10—15 Minuten und bildet mit Wasser einen etwas gelblichgrau gefärbten Kalkbrei. 50 g dieses Kalkes nehmen allmälig 249 g Wasser auf und bilden einen dünnen Kalkbrei von der früher angegebenen Consistenz. Die Dichte dieses Kalkbreies wurde zu 1,2800 gefunden. In 50 g dieses Kalkes sind nach der vorhergehenden Analyse 47,34 g reines Calciumoxyd enthalten, welche 62,53 g Calciumhydroxyd geben.

Der Kalkbrei besteht daher aus 31,15 ccm Calciumhydroxyd, 234 ccm Wasser und ca. 1 ccm Verunreinigung. Das Gesammtvolumen des Kalkbreies wäre daher 266,15 ccm, wenn keine Contraction und keine Ausdehnung stattfände. Es würde sich unter diesen Umstände eine Dichte von $\frac{299}{266,5}$ = 1,1219 berechnen. Da aber die gefundene Dichte wieder eine grössere und zwar 1,2800 ist, so findet eine Contraction statt und beträgt das wirkliche Volumen, welches dieser dünne Kalkbrei einnimmt, $\frac{299}{1,28}$ = 233,5 ccm.

Wenn wir die Hauptresultate der Untersuchung in Kürze zusammenfassen, so erhalten wir folgende kleine Tabelle:

	Reines Calciumoxyd	Kalk von Kimpolung	Kalk von Krasna	Kalk von Jesopul
Enthalten Calciumoxyd .	100 p. c.	98,06 p. c.	97,96 p. c.	94,68 p. c.
50 g desselben geben dünnen Kalkbrei . . .	572,3 ccm	543,8 ccm	438,4 ccm	233,5 ccm
Die Dichte dieses Kalkbreies beträgt . . .	1,1007	1,107	1,145	1,280

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Güte eines Kalkes für die Mörtelfabrication in letzter Instanz von der Menge Wasser abhängt, die das Calciumhydroxyd zu binden im Stande ist, was bedingt, dass die Dichte eines Kalkbreies um so kleiner ist, je mehr Wasser in ihm enthalten ist, oder je besser der Kalk ist. Hat man daher auf die früher angegebene Art ermittelt, wie viel Wasser — dem Gewichte nach — ein bestimmtes Quantum Calciumoxyd (gebrannter Kalk), dessen Dichte im Allgemeinen zu 2,2896 oder in runder Summe zu 2,3 genommen werden kann, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, aufzunehmen im Stande ist, um einen dünnen Kalkbrei von der öfters erwähnten Consistenz zu bilden, und bestimmt man hierauf die Dichte dieses Kalkbreies, so kann man mit Hülfe dieser zwei Daten ganz genau berechnen, wie gross die Volumvermehrung des betreffenden gebrannten Kalkes ist. Wir haben dann für den vagen Ausdruck „Gedeihen" eine Zahl gewonnen, die einen sicheren Calcul gestattet. Zum Behufe der Dichtebestimmung muss der Kalkbrei so dünn gemacht werden, dass derselbe aus einem Gefässe in ein anderes übergegossen werden kann und eine horizontale Oberfläche bildet, dabei aber noch wirklich breiige Consistenz hat, d. h. dass ein Glasstab in ihm noch aufrecht stehen bleibt Dieser Punkt ist nicht schwer zu treffen; denn sobald einmal das Maximum der Wasseraufnahme erfolgt ist, findet rasch eine so bedeutende Verflüssigung statt, dass von einer breiigen Consistenz keine Rede mehr sein kann.

Die Dichtenbestimmung des Kalkbreies selbst kann auf einfache Art und sehr genau folgendermaassen ausgeführt werden: Auf den Rand eines Becherglases von $^1/_4$ l Inhalt wird ein aus flachen dünnen Holzstäbchen geformtes Kreuz aufgepasst, in welchem ein in einer Spitze geformter Draht von etwa 50 mm Länge derart befestigt ist, dass die Spitze senkrecht nach abwärts steht (ein ähnlicher Apparat wurde von STOHMANN zur Dichtebestimmung der Kartoffeln angegeben). Dieselbe dient als Marke und bezeichnet die Höhe der Wasser- resp. der Kalkbrei-Oberfläche. Das Kreuz sammt der Spitze kann vom Rande des Becherglases abgehoben werden. Mit Hülfe dieses Apparates verfährt man bei der Dichtebestimmung folgendermaassen: Man wägt das reine getrock-

nete Becherglas sammt Kreuz und einem dünnen Glasstabe. Dies Gewicht sei a. Hierauf füllt man das Becherglas mit reinem Wasser, indem man dasselbe, um das Spritzen zu verhindern, an dem Glasstabe herabgiesst und diesen Anfangs mit dem unteren Ende an die Wand des Becherglases legt. Man füllt nun soviel Wasser hinein, bis die Oberfläche desselben genau die Drahtspitze berührt Hierauf wägt man das mit Wasser gefüllte Becherglas. Dies Gewicht sei b. $b - a = w$ ist das Gewicht eines bestimmten Volumen Wasser. Hierauf entleert man das Becherglas, trocknet dasselbe vollständig, ebenso den Glasstab und füllt nun mit Hülfe des Glasstabes den dünnen Kalkbrei in das Becherglas, wobei man vorsichtig den Kalkbrei allmälig in dasselbe bringt und jedesmal gegen eine weiche Unterlage sanft nach abwärts bewegt, um die Horizontalstellung der Oberfläche zu bewerkstelligen und um zu verhindern, dass Luftblasen sich in dem Kalkbreie fangen (um wissenschaftlich genaue Resultate zu erhalten, wird man eine Luftpumpe zu Hülfe nehmen). Man fährt nun auf diese Art mit dem Füllen so lange vorsichtig fort, bis die horizontale Oberfläche genau wie früher zur Drahtspitze reicht. Dann wägt man das Becherglas sammt Kalkbrei. Dies Gewicht sei c. $c - a = k$ ist das Gewicht des Kalkbreies, der dasselbe Volumen erfüllt, welches das Wasser einnahm, dessen Gewicht w war. $\frac{k}{w} = d$ ist nun die Dichte des Kalkbreies. Da man hierbei mit grösseren Mengen, gegen 200 ccm, arbeitet, so fallen diese Zahlen sehr genau aus. Hat man gleichzeitig das Gesammtgewicht P bestimmt, welches der gebrannte Kalk und das zur Bildung des Kalkbreies nothwendige Wasser besitzen, so ist: $\frac{P}{d} = V$ das Volumen des Kalkbreies, welches ein bestimmtes Quantum gebrannten Kalkes liefert.

Mit Hülfe dieser Daten kann die Güte jedes Kalkes rasch u. im Voraus genau bestimmt werden, und sie gewähren einen genauen Einblick in die Natur des gebrannten Kalkes. (Oest. Gewerks-Z. 1878 No. 1 u. 2.)

Wirkung der Wärme auf die Keimfähigkeit der Samen, von L. Just. Die Resultate seiner eigenen Versuche und das Ergebniss der früheren Forscher fasst Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Es giebt kein ganz bestimmtes Temperatur-Maximum für die Keimung der Samen einer Species. Dasselbe macht vielmehr, je nach der Individualität der einzelnen Samen, geringe Schwankungen. 2. Die Samen erleiden durch die Einwirkung des Temperatur-Maximums während der Keimung eine Schädigung, die sich sowohl durch die Verlängerung der Keimungszeit bemerkbar macht, wie durch langsamere Entwickelung der Keime. 3. Die Keimung gesunder Samen verläuft unter normalen, günstigen Keimungsbedingungen ungleichförmig. Das heisst, von einer grösseren Zahl der zur Keimung ausgelegten Samen beginnt zu irgend einer Zeit eine geringe Anzahl zu keimen, später steigt die Zahl der in gleichen Zeiträumen keimenden Samen, erreicht ein Maximum, um dann allmälig bis auf Null zu fallen. — Beginn und Beendigung der Keimung, Eintritt des Maximums, sind sowohl nach den Species, wie nach der Samenbeschaffenheit innerhalb einer Species verschieden. 4. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen verlieren Samen ihre Keimfähigkeit, je nach der Individualität der betreffenden Samen mehr oder weniger schnell. Dieser Verlust der Keimfähigkeit tritt in dunstgesättigter Luft um so schneller ein, je höher die Temperatur ist; bei einer Temperatur von ungefähr 60° C. schon in 24 Stunden, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich in dunstgesättigter Luft bei einigen Samen sehr schnell eine Schädigung der Keimfähigkeit. 5. In dunstgesättigter Luft kommen Samen, allein unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit, nicht zur Keimung, wenn die Temperatur constant bleibt. Eine Keimung kann nur dann eintreten, wenn durch grössere und wiederholte Temperaturschwankungen eine Thaubildung auf den Samen stattfindet. 6. Viele Samen erleiden durch den Aufenthalt in Wasser eine Schädigung ihrer Keimfähigkeit, die je nach Species und Individualität mehr oder weniger schnell eintritt. Wenn schon Wasser von gewöhnlicher Temperatur diese Schädigung hervorbringt, so tritt dieselbe doch um so schneller ein, je höher die Temperatur ist. Immerhin aber können Samen eine Temperatur, die nicht zu hoch oberhalb des Keimungsmaximums liegt (bis 55°) in Wasser mehrere Stunden ertragen. 7. Befinden sich die Samen bei der Erwarmung unter Wasser in Sauerstoffmangel, so leiden sie mehr als bei ungehindertem Zutritte des Sauerstoffes. 8. Samen, die nass u. gequollen sind, zeigen zwar gegen die schädigenden Einwirkungen höherer Temperaturen einen etwas grösseren Widerstand als saftige Pflanzentheile (Stengel, Blätter etc.), indessen ist der Unterschied kein sehr bedeutender. Ein grosser Unterschied besteht aber darin, dass Samen um so besser gegen die Schädigungen durch hohe Temperaturen geschützt sind, je mehr sie ausgetrocknet werden, während saftige Pflanzentheile schon durch das Austrocknen an sich zu Grunde gehen. 9. Wenn auch Samen durch sorgfältige Austrocknung gegen die Schädigungen hoher Temperatur sehr geschützt werden können, so gelingt es doch selbst durch die weitgehendste Austrocknung nicht, die Schädigungen durch hohe Temperaturen ganz zu beseitigen. 10. Die höchsten Temperaturen, die manche Samen in ausgetrocknetem Zustande ertragen können, liegen zwischen 120 und 125° C. Man kann jedoch für die Samen einer Species keineswegs eine ganz bestimmte Tödtungstemperatur angeben, dieselbe wird vielmehr je nach der Individualität der Samen geringe Schwankungen zeigen. Ausserdem werden auch die Samen verschiedener Species bei verschiedenen Temperaturgraden getödtet. 11. Sicherlich schadet jede Temperatur oberhalb des oberen Nullpunktes für die Keimung bei ganz durchnässten Samen um so mehr, je

höher die Temperatur ist und je länger dieselbe einwirkt, und ferner wird bei nicht ganz trocknen Samen irgend eine Temperatur oberhalb des oberen Nullpunktes für die Keimung im Allgemeinen um so mehr schaden, je grösser der Wassergehalt der Samen ist. Es bleibt aber die Einschränkung bestehen, dass Temperaturen bis zu 60—70°C. (mitunter wohl noch höher) auf die Keimfähigkeit mancher Samen günstig wirken, wenn der Wassergehalt derselben eine bestimmte Grösse nicht überschreitet. 12. Wenn Samen in kochendem Wasser ihre Keimfähigkeit nicht verlieren, so wird dies wohl immer nur daran liegen, dass die betreffenden Organe durch irgend welche Organisationsverhältnisse gegen den Eintritt des warmen Wassers in die inneren Gewebe geschützt sind. 13. Die durch Wärmewirkungen hervorgebrachten Schädigungen der Samen, sowohl feuchter wie trockner, haben grosse Aehnlichkeit mit denjenigen Schädigungen, die die Samen unter natürlichen Verhältnissen bei zunehmendem Alter erleiden, wenigstens so weit es sich um Beginn der Keimung, Keimdauer, Keimprocente handelt. 14. Die durch hohe Temperaturen hervorgebrachten Schädigungen machen sich in folgender Weise geltend: Der Beginn der Keimung wird verzögert. — Die absolute Keimzeit sowohl, wie die relative wird verlängert. — Das Keimungsmaximum tritt immer später ein und wird immer undeutlicher. Das Keimungsprocent wird geringer. 15. Die Tödtung der Samen durch Temperaturwirkungen (25 bis 125°C.) hat nichts mit dem Gerinnen des Eiweisses zu thun. (Naturf. 11. 113.)

Technische Notizen.

Darstellung von Soda, von Th. Gerlach. (D. Pat.) Die ammoniakalischen Destillationsproducte des Gaswassers werden durch Glaubersalz oder Chilisalpeter zersetzt, wobei Soda neben schwefelsaurem resp. salpetersaurem Ammoniak entsteht. (Ber. Chem. Ges. 11. 523.)

Trockenapparat, von G. Crespel. Derselbe besteht aus einem doppelwandigen Cylinder. Der Zwischenraum wird durch eine mit Hahn versehene Trichterröhre mit Wasser gefüllt. Der unter dem Cylinder befindliche Luftraum wird durch Gas erhitzt. Der Zwischenraum ist noch mit Wasserstandsrohr, sowie Manometer und Sicherheitsventil für Hochdruck versehen. Der Deckel besteht aus doppeltem polirten Blech mit dazwischen liegender Wolleneinlage; er hält ein Thermometer und hat einen Schlitz, durch welchen ein Draht mit Schale, auf welcher die zu trocknende Substanz liegt, hindurchgeht. Der Draht ist oben an einem Waagebalken befestigt und hat oben noch ein Schälchen für Taragewichte. Den anderen Waagebalken bildet ein Zeiger, der auf einer Scala spielt. Die Waage ist im Gleichgewichte, wenn die obere und untere Schale mit einem Gewichte von 20 g belastet sind. Auf der Scala ist der Wasserverlust direct abzulesen. Diese Wägevorrichtung kann durch eine „excentrische Waage" ersetzt werden. Auf der einen Seite eines horizontal liegenden Cylinders hängt die Waagschale an einem dünnen Seidenfaden, auf der anderen ein Gegengewicht. Die Achse des Cylinders ist mit einer geringen Excentricität eingesetzt (je geringer dieselbe, desto grösser die Empfindlichkeit der Waage). Bei stabilem Gleichgewichte steht ein an dem Cylinder befestigter Zeiger auf einem bestimmten Punkte, bei Belastung der Waagschale mit 20 g auf einem anderen Punkte; bei Abnahme des Gewichtes durchläuft derselbe eine zwischen diesen Punkten liegende Scala. — Der Apparat kann auch zur Bestimmung des Volumgewichtes bei verschiedenen Temperaturen dienen, wenn der innere Trockenraum mit Wasser gefüllt ist und die Substanz nach einander auf die Taraschale und auf die untere Waagschale gelegt wird. (D. Pat. 76 v. 8. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 423.)

Darstellung von Soda, von Fr. Gutzkow. (Amer. Pat.) Aus einer Lösung von schwefligs. Kalk wird mittels Natriumsulphates Gyps gefällt. Aus der Natriumdisulphitlösung wird durch Destillation die Hälfte der schwefligen Säure gewonnen. Durch Behandlung des Sulphits mit Aetzkalk wird Natriumhydratlösung erhalten. (Ber. Chem. Ges. 11. 812.)

Gewinnung von Salpetersäure, von B. C. Molloy und J. D. Warren. (Engl. Pat.) Die Gase, welche sich bei der Anwendung von Salpetersäure zu metallurgischen u. Oxydationsprocessen entwickeln, werden in einen Thurm aus glasirtem Steinzeuge geleitet, an dessen oberem Ende ein Schauer von Dampf und fein zertheiltem Wasser von 100° eintritt. Zugleich ist für den nöthigen Luftzutritt gesorgt. Die zu Salpetersäure oxydirten Gase werden am unteren Ende des Thurmes in wässeriger Lösung gesammelt. (Ber. Chem. Ges. 11. 812.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 26. **Chemisches** 26. Juni 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Bestimmung von Dextrose und Invertzucker neben Rohrzucker von HEINRICH. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Moitessier und **R. Engel**, Ueber die *Dissociation des Chloralhydrates*. TROOST ist durch seine in der letzten Zeit veröffentlichen Versuche zu der Schlussfolgerung gelangt, dass sich das Chloralhydrat bei 68 und 100° nicht dissociirt. Dies ist von WURTZ bestritten worden. Die Vff. haben deshalb ihrerseits diese Versuche aufgenommen, indem sie die Spannung bestimmten, welche der Dampf des Chloralhydrates bei seinem Siedepunkte hat. Der Apparat bestand aus einer gebogenen Röhre, welche die Form einer Mariotte'schen Röhre besass. Der kürzere Schenkel derselben ist geschlossen. Die Röhre wird zuerst unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln mit Quecksilber gefüllt, so dass das Niveau im offenen Schenkel unter dem obersten Ende des kürzeren Schenkels liegt. Dann bringt man in den letzteren eine kleine Menge Chloralhydrat und senkt das Rohr in eine Lösung von Chlorcalcium, deren Temperatur man etwa bis zum Siedepunkte des Chloralhydrates steigert und eine gewisse Zeit lang mittels eines guten Regulators constant erhält. Hierdurch bildet sich in dem geschlossenen Schenkel eine gewisse Menge gesättigten Chloralhydratdampfes. Das Niveau im offenen Schenkel steigt und stellt sich höher als das im geschlossenen. Durch Messung des Niveauunterschiedes lässt sich die Spannung berechnen, indem man den Barometerstand um diese Differenz vermehrt. Man erhielt folgende Spannungen: bei 95,8° 769,5 mm, bei 96,5° 789,5, bei 97,3° 814,5, bei 97,5° 817,9 mm. Das angewandte Chloralhydrat war vorher im Vacuum getrocknet worden. Die Quantitäten, welche man zu den Versuchen verwandte, variirten zwischen 0,015 und 2 g. Uebrigens gaben verschiedene Proben von Chloral immer die gleichen Resultate. Die Vff. haben sich andererseits überzeugt, dass sich wasserfreies Chloral wie die übrigen dissociirbaren Flüssigkeiten verhält. Diese Versuche können auch in der Art ausgeführt werden, dass man die Mariotte'sche Röhre in dem Dampfe des Chloralhydrates selbst erhitzt. Die Resultate sind im Ganzen dieselben, doch nicht so präcis. Denn wenn man Chloralhydrat zum Sieden erhitzt, so ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit immer beträchtlich höher als die des Dampfes, was schon CANNIZZARO beobachtet hat (Flüssigkeit 105°, Dampf 97,5°). Taucht man den Apparat zum Theil in die Flüssigkeit, so beobachtet man deshalb eine viel höhere Spannung, als dieselbe in Wahrheit ist. Da die Röhre, welche zur Beobachtung diente, ziemlich grosse Dimensionen hatte, so musste der Versuch längere Zeit fortgesetzt werden, wodurch die Sache erschwert wird. Die Vff. schliessen aus diesen Beobachtungen, dass eine Dissociation des Chloralhydratdampfes bei den genannten Temperaturen stattfindet, da man es sonst nicht erklären könnte, wie der Dampf eine höhere Spannung als eine Atmosphäre annehmen könnte. Es ist wahrscheinlich, dass auch andere dissociirbare Flüssigkeiten sich ebenso wie das Chloralhydrat verhalten. (C. r. **86**. 971.)

Rich. Rühlmann, Die *Affinitätsunterschiede des Chlors, Broms und Jods als vielfache derselben Constanten*. J. THOMSEN hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass die bei analogen chemischen Processen auftretenden Wärmemengen entweder selbst Vielfache derselben Constanten sind oder dass wenigstens die Differenzen derselben sich als Vielfache

solcher Constanten herausstellen. Gegen die Richtigkeit dieser Behauptung sind mehrfach, besonders von Berthelot, Bedenken erhoben worden. Eine Durchsicht des gesammten auf dem Gebiete der Thermochemie zur Zeit publicirten zuverlässigen Beobachtungsmateriales führt zu der Ueberzeugung, dass eine solche Erscheinung in der That vielfach nicht in Abrede zu stellen ist. Allerdings vermisst man auch sehr oft derartige Beziehungen in Fällen, in denen man glaubt, deren Existenz nach Analogie vermuthen zu dürfen. Man sollte jedoch nicht übersehen, dass bei chemischen Processen fast immer physikalische Zustandsänderungen mit eintreten, und dass man häufig nicht im Stande ist, die Energiemengen zu bestimmen, welchen diese Aenderungen äquivalent sind. Entstehen aus in Wasser unverändert löslichen Bestandtheilen bei einer chemischen Reaction Verbindungen, welche in Wasser vollkommen stabil sind, also nicht durch die Einwirkung von Wasser partielle Zersetzungen erleiden, so können bei Eintritt analoger Vorgänge am ersten solche einfache Beziehungen erwartet werden, da hier eine nahezu vollkommene Compensation sonstiger Zustandsänderungen höchst wahrscheinlich ist.

Eine Untersuchung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Wasserstoffes und der Metalle nach dieser Richtung hat den von Favre und Silbermann (Ann. d. chim. et phys. [3] **37**. 489) für diese Körper gefundenen Satz zum Theil bestätigt, zum Theil beschränkt und zum Theil auch erweitert. Vf. theilt im Nachstehenden das hierher gehörige Beobachtungsmaterial mit, und zwar benutzt er ausschliesslich die Zahlen von J. Thomsen. Wenn auch die von diesem Forscher gefundenen Werthe möglicher Weise etwas unter den wahren Grössen zurückbleiben, so sind ihre Differenzen doch wahrscheinlich, wenn nicht fast absolut richtig, so doch jedenfalls wesentlich genauer als die entsprechenden Zahlen, welche aus den Beobachtungen Berthelot's oder gar aus den von Favre und Silbermann mit Hülfe des Quecksilbercalorimeters bestimmten Werthen erhalten werden.

Die Reaction, um die es sich im vorliegenden Falle handelt, entspricht der Bildung der Haloidsalze oder der Hydrosäuren in verdünnter Lösung, z. B.:

$$K + Cl + xH_2O,$$

wobei x eine sehr grosse Zahl ist. Die Wärmemenge ist angegeben als die Anzahl von Calorien, welche bei der Bildung eines Moleküles der Verbindung (z. B. KCl) entwickelt wird.

Alle folgenden Zahlen, mit Ausnahme der auf Gold bezüglichen, zeigen, dass bei Substitution eines Atomes Brom durch ein Atom Chlor 10,940 und bei Vertretung von 1 Atom Jod durch 1 Atom Chlor 26,150 Calorien entwickelt werden. Werden hingegen beim Goldbromid die drei Atome Brom durch drei Atome Chlor ersetzt, so entwickeln sich nur 22,180 statt, wie man erwarten sollte, 32,100 Cal.

Reaction	R = Cl	R = Br	R = J	Substitution von Br durch Cl	Substitution von J durch Cl
$H + R + xH_2O$	39,320	28,380	13,170	10,940	26,150
$K + R + xH_2O$	101,170	90,230	75,020	10,940	26,150
$Na + R + xH_2O$	96,510	85,580	70,300	10,930	26,210
$H_4 + N + R + xH_2O$	86,740	75,800	60,580	10,940	26,160
$Mg + 2R + xH_2O$	186,930	165,050	134,630	21,880	52,300
$Ca + 2R + xH_2O$	187,640	165,760	135,340	21,880	52,300
$Sn + 2R + xH_2O$	195,690	173,810	143,390	21,880	52,300
$Ba + 2R + xH_2O$	196,320	174,440	144,020	21,880	52,300
$Pb + 2R + xH_2O$	75,970	54,410	—	21,560	—
$Cu + 2R + xH_2O$	62,710	40,830	10,410	21,880	52,300
$Tl + 3R + xH_2O$	89,000	56,180	10,550	32,820	78,450
$Au + 3R + xH_2O$	27,270	5,090	—	22,180	—

Es ist jedoch unzweifelhaft, dass die bei Vertretung von Brom und Jod durch Chlor in wässerigen Lösungen der Hydrosäuren und Haloidsalze auftretenden, in Wärmemaass gemessenen Affinitätsdifferenzen ganze Vielfache ein und derselben Zahl, der Zahl 5350 sind

Es ist nämlich:

10,940 sehr nahe gleich	$2 \times 5{,}350$	26,150 sehr nahe gleich	$5 \times 5{,}350$
21,880 „ „ „	$4 \times 5{,}350$	52,300 „ „ „	$10 \times 5{,}350$
32,820 „ „ „	$6 \times 5{,}350$	78,450 „ „ „	$15 \times 5{,}350$

Der Affinitätsunterschied zwischen Chlor und Brom verhält sich zu dem zwischen Chlor u. Jod wie 2:5. Auch bei manchen anderen Reactionen in verdünnten Lösungen, die sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle von Brom oder Jod eine gleiche Anzahl Chloratome eintritt, auch dann, wenn statt 4 nur 5 Chloratome in die sonst ähnlich gebaute Verbindung eintreten und selbst bei Bildung einiger fester Haloidsalze kann die Differenz der die Ver-

bindung begleitenden Wärmemenge als ein Vielfaches der Zahl 5350 angesehen werden. Die Uebereinstimmung ist dann jedoch meist keine so vollkommene, wie in den oben mitgetheilten Beispielen.

Dass in allen sonst gleichartigen Fällen durch Ersetzung eines Brom- und Jodatomes durch ein Chloratom immer die nämliche Wärmemenge entwickelt wird, erscheint nicht besonders auffällig; es ist dies nur ein neuer Beweis für die längst bekannte Thatsache, dass die sich vertretenden Elemente in den Hydrosäuren und Haloidsalzen immer genau dieselbe Stelle in der Verbindung ausfüllen. Wohl aber erscheint es sehr beachtenswerth, dass die Energiedifferenzen in beiden Fällen genaue Vielfache derselben Constanten sind. Es drängt sich dabei unwillkürlich die Vermuthung auf, dass die Affinitäten des Chlors, Broms und Jods selbst in einem rationalen Verhältnisse zu einander stehen möchten. Eine Prüfung der unmittelbar beobachteten Zahlen obiger Tabelle scheint dies allerdings nicht zu bestätigen und auch die analogen Sauerstoffverbindungen der drei Halogene lassen ähnliche Regelmässigkeiten nicht mit Sicherheit erkennen. Es scheint jedoch, als ob dies nicht als Beweis gegen diese Vermuthung betrachtet werden dürfte, da bei der Bildung der Verbindungen selbst eine grosse Anzahl physikalischer Zustandsänderungen concurriren, deren Energieäquivalente zur Zeit nicht bekannt sind. Vielleicht verdient es auch einige Beachtung, dass die Zahl 5350, welche bei den hier betrachteten Wärmephänomenen als gemeinschaftliches Maass auftritt, auch zu den beiden anderen Werthen, welche von Thomsen als Grundzahlen bei der Erscheinung der Affinität nach Vielfachen derselben Constanten beobachtet worden sind, in einem einfachen rationalen Verhältnisse steht. Es ist:

$$5350.{}^{7}/_{2} = 18725 \quad \text{und} \quad 5350.{}^{5}/_{2} = 13375,$$

und das sind fast genau jene so vielfach in der Thermochemie wiederkehrenden Constanten. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 461.)

4. Organische Chemie.

A. Wischnegradsky, Ueber die *Isomerie der Amylene*. Die Mittheilung von Etard (8. 243*) lässt den Vf. annehmen, dass die Resultate verschiedener russischer Chemiker, deren Etard gedenkt, nicht genügend bekannt sind, denn sonst könnte Letzterer bezüglich der Structur des von ihm erhaltenen Amylens nicht eine nach der Ansicht des Vfs. irrige Meinung aussprechen. Da er zu den erwähnten russischen Chemikern gehört, so fühlt er sich veranlasst, sich über die in Bezug auf die isomeren Amylene aufgestellten Principien auszusprechen. Flavitzky hat zuerst die Ansicht aufgestellt, dass das gewöhnliche Amylen nicht, wie man allgemein annahm, Isopropyläthylen, $(CH_3)_2CH—CH=CH_2$, sondern Trimethyläthylen, $(CH_3)_2C=CH(CH_3)$ ist. Diese Ansicht wurde durch des Vfs. Untersuchungen bestätigt. Er fand ferner, dass das gewöhnliche (käufliche) Amylen mittels Chlorzink dargestellt, ausser dem Trimethyläthylen noch ungefähr 10 p. c. eines isomeren Kohlenwasserstoffes enthält, welcher, wenn man ihn mit den Elementen des Wassers verbindet, Methylpropylcarbinol, $CH_3—CH_2—CH_2—CH(HO—CH_3)$ giebt. Später hat Eltekoff die Gegenwart von unsymmetrischen Methyläthyläthylen, $(C_2H_5)(CH_3)C=CH_2$, und einer kleinen Menge Isopropyläthylen in dem käuflichen Amylen nachgewiesen. Dieses Amylen ist also ein Gemenge mehrerer isomeren Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte zwischen 22 und 40° variiren. Hieraus erklärt sich der Mangel eines festen Siedepunktes bei den käuflichen Amylenen, während die isolirten reinen Verbindungen bei constanter Temperatur sieden. Auch der tertiäre Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol), welchen man leicht aus käuflichem Amylen erhält, liefert Trimethyläthylen im Zustande völliger Reinheit vom Sdp. 36°. Dieser Uebergang von dem tertiären Alkohol zu dem genannten Kohlenwasserstoffe wurde zuerst von Ermolajew ausgeführt. Das Jodhydrat dieses Amylens siedet bei 127—128°. Durch Untersuchung des Amylens, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gährungsamyljodid erhalten wird, fand Vf., dass auch dieser Kohlenwasserstoff ein Gemenge von zwei Isomeren ist. Das eine wurde von ihm als Isopropyläthylen erkannt, welches bei 21,5° siedet und sich nicht in Schwefelsäure löst; der Siedepunkt seines Jodhydrates liegt bei 137—139°. Dieser Thatsache gegenüber ist es nicht recht zu verstehen, wie Etard seinem Amylen, welches bei 35—38° siedet und ein bei 125° siedendes Jodhydrat giebt, den Namen und die Structur des Isopropyläthylens ertheilen kann. Es ist offenbar, dass sein Amylen nichts Anderes als Trimethyläthylen ist. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich in der That immer in überwiegender Menge bei der Einwirkung von Chlorzink auf Gährungsamylalkohol, und seine Bildung beweist, dass die Reaction nicht, wie Etard meint, in einer einfachen Dehydratation besteht, sondern dass zu gleicher Zeit eine Umlagerung im Moleküle stattfindet. Zu dieser Annahme ist man, nachdem die Natur des käuflichen

---

* S. 244 Z. 14 u. 15 v. o. statt: „es enthielt nur 3—4 p. c. Isopropylen" lies: es besteht (abgesehen von 3—4 p. c.) nur aus Isopropyläthylen; Z. 16 v. o. statt „Hiervon kann man das Amylen" lies: Von den Beimengungen kann man das Isopropyläthylen.

Aethylens festgestellt ist, genöthigt. Ausser dem Trimethyläthylen konnte das Amylen von Etard noch eine gewisse Menge unsymmetrisches Methyläthyläthylen enthalten, gebildet aus dem activen Amylalkohol. Die Unlöslichkeit in mit ihrem halben Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, welche Etard seinem Amylen zuschreibt, beweist nicht, dass es nicht Trimethyläthylen ist, denn die Lösung des letzteren Kohlenwasserstoffes lässt sich nur dadurch bewirken, dass man unter Abkühlung auf 0° wenigstens $^1/_2$ Stunde (nicht „einige Minuten") lang schüttelt. (C. r. **86**. 973.)

A. Cahours und **E. Demarçay**, Untersuchungen über die *Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure auf primäre, secundäre und tertiäre Alkohole.* Die Vff. haben vor einiger Zeit (1876. 714) eine Mittheilung über die wechselseitige Einwirkung von Oxalsäure auf primäre Alkohole gebracht, in welcher zugleich über das Verhalten dieser Säure zu zwei isomeren Alkoholen, einem primären (Propylalkohol) und einem secundären (Isopropylalkohol) gesprochen wurde. Es wurde gezeigt, dass, wenn sich diese beiden Alkohole auch anscheinend gleich verhalten, sich bei genauerer Vergleichung doch gewisse Unterschiede zeigen. So ist z. B., wenn man ein bestimmtes Gewicht trockner Oxalsäure auf gleiche Mengen beider Alkohole einwirken lässt, die Menge des entstandenen oxals. Isopropyls immer geringer als die des oxalsauren Propyls. Wirkt die Oxalsäure auf ein Gemenge aus gleichen Gewichtstheilen der beiden genannten Alkohole, so entstehen immer grosse Mengen des letzteren neben unbedeutenden Mengen des ersteren. Diese Reaction gestattet demnach in einem solchen Falle den grössten Theil des Isopropylalkohols in unverändertem Zustande wieder abzuscheiden und den Rest durch Verseifung des entstandenen Isopropyloxalates, welches leicht von seinem Isomeren zu trennen ist, zu gewinnen. Es wurde ferner gezeigt, dass bei der Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure auf die primären und secundären Alkohole der fetten Reihe neben dem Oxalat immer das entsprechende Formiat entsteht und zwar in relativ grösster Menge, wenn man einen Ueberschuss von Oxalsäure anwendet. Um diese Untersuchungen zu vervollständigen, haben die Vff. zuvörderst die Einwirkung der Oxalsäure auf das erste Glied der Reihe, den Methylalkohol, und auf ein höheres Homologes, den primären Octylalkohol, den man durch Verseifung des Oeles von Heracleum sphondylium erhält, einwirken lassen. Weiterhin versuchten sie das Verhalten der genannten Säure zu dem secundären Octylalkohol, dem Trimethylcarbinol und dem Dimethyläthylcarbinol.

Methylalkohol. — 3 Aeq. (96 Gew.-Thle.) Methylalkohol und 1 Aeq. (90 Gew.-Thle.) Oxalsäure, welches Verhältniss für die Entstehung des Oxalates am günstigsten ist, wurden mehrere Stunden lang bei 50° mit einander in Berührung gelassen und dann der Destillation unterworfen. Von 70—135° zeigte sich nichts Besonderes; ein Gemenge von wässerigem Methylalkohol mit Methyloxalat ging über. Bei 113° begann eine Gasentwickelung, welche bis 135° nur unbedeutend war; von dieser Temperatur an aber stieg dieselbe sehr rasch. Das Verhältniss des Volums des Kohlenoxydes u. der Kohlensäure blieb zwischen 140 u. 155° nahezu constant, änderte sich aber zwischen 155—160° etwas. Die Gase wurden vor dem Auffangen durch abgekühltes destillirtes Wasser gewaschen, in welchem nachher eine sehr geringe Menge von ameisensaurem Methyl nachgewiesen werden konnte. Das Destillat wurde in einer abgekühlten Vorlage, welche vor dem Waschapparate eingeschaltet war, gesammelt. Zwischen 160 und 180° geht der Rest über, die Temperatur steigt rasch und es sammeln sich die letzten Antheile des Methyloxalates und einige Tropfen einer Flüssigkeit, welche mit Ammoniak Oxamid giebt. Bei dieser Darstellung wurden 84 g vollkommen reines Methyloxalat und ausserdem noch Mutterlaugen erhalten, in denen eine erhebliche Quantität gelöst war. Zwischen 135 und 150° betrug das Volumverhältniss von Kohlenoxyd und Kohlensäure 1 : 2 und zwischen 150 und 160° 1 : 2,5. — Bei einem zweiten Versuche liess man 64 g des Alkohols auf 90 g der Säure (2 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren) wirken, welche Mengen für die Entstehung des Formiates günstiger waren als die vorhergehenden; doch war das Resultat des Versuches, welcher unter übrigens gleichen Bedingungen ausgeführt wurde, dem vorigen analog: auch hier entstanden nur Spuren von Formiat. Das Verhältniss des Kohlenoxydes zur Kohlensäure zwischen 135 und 150° war 1 : 1,3 und zwischen 150 und 165° 1 : 1,5. Im Ganzen wurden 92 g Methyloxalat erhalten.

Primärer Octylalkohol. — 20 g desselben wurden mit 7 g trockner Oxalsäure gemischt und in einer Retorte der Einwirkung steigender Temperatur ausgesetzt. Im Anfange ging nur Wasser über, welches mit einigen Tropfen Octylalkohol gemischt war. Gasentwickelung konnte nicht beobachtet werden. Bei 290° destillirten nur einige Tropfen Alkohol über, dessen Menge sich auch bis 295° nicht vermehrte. Der Inhalt der Retorte wurde bei dieser Temperatur gewogen und ergab 21,5 g. Die Theorie verlangt für 7 g Oxalsäure 24,4 g Octyloxalat. Eine Probe des Retorteninhaltes mit Ammoniak behandelt gab grosse Mengen Oxamid. Von 290° an wird die Gasentwickelung bis 320° allmälig stärker; von diesem Punkte an steigt das Thermometer langsam bis 340°, bei welcher Temperatur ausser einer geringen Menge schwarzer Substanz in der Retorte nichts mehr verbleibt. Die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit theilte sich in zwei Schichten, von denen die eine zwischen 120 u. 140°, die andere zwischen 190 und 200° siedete. Nach gehöriger Rectification erhielt man aus der ersteren ein zwischen 120 und 125° siedendes und aus der zweiten ein zwischen 195 u. 197°

siedendes Product. Das erstere erwies sich als Octylen, das zweite als Octylformiat. Diese Spaltung lässt sich durch die Gleichung:

$$C_4(C_{16}H_{17})_2O_8 = C_2O_4 + C_{16}H_{16} + C_2H(C_{16}H_{17})O_4$$

ausdrücken. — Um zu entscheiden, ob dieses Verhalten einen eigenthümlichen Fall repräsentire oder ob auch andere Oxalate unter den gleichen Bedingungen ähnliche Resultate ergeben, wurde Amyloxalat einige Zeit lang auf 310—320° erhitzt und auch dieses spaltete sich, wenigstens dem grössten Theile nach, in Kohlensäure, Amylen und Amylformiat.

Secundärer Octylalkohol (Methylhexylcarbinol). 25 g desselben wurden mit 8 g trockner Oxalsäure in der Retorte allmälig erhitzt. Die Temperatur stieg langsam und bald condensirte sich eine kleine Menge einer öligen Substanz, welche sich aus unangegriffenem Octylalkohol und etwas Octylformiat und einer sehr sauren wässerigen Flüssigkeit bestand. Letztere erwies sich als eine Lösung von Ameisensäure, welche 7 g Bleisalz lieferte. Dies entspricht ungefähr der Hälfte der angewandten Oxalsäure. Es entwickelte sich eine reichliche Menge Gas, das aus 1 Thl. Kohlenoxyd und 3 Thln. Kohlensäure bestand. Bei 200° ging eine kleine Menge Octyloxalat über. Ein zweiter Versuch wurde mit 20 Thln. Octylalkohol und 14 Thln. Oxalsäure (1 Aeq. des ersteren zu 1 Aeq. des letzteren) ausgeführt und ergab ein analoges Resultat. Auch hier konnte keine grössere Menge des Formiates erhalten werden. Ein dritter Versuch endlich, bei welchem man 20 g vollkommen reinen Caprylalkoholes und 8 g trockner Oxalsäure anwandte, ergab 3,5—4 g Oxalat und 7,8 g ameisens. Blei, entsprechend 2,4 g Ameisensäure, d. h. beträchtlich mehr als der Hälfte der angewandten Oxalsäure entsprach. Diese Resultate, welche untereinander vollkommen übereinstimmen, sind, wie man sieht, ganz verschieden von denen, die man mit dem primären Alkohol erhielt, und zwar sind die Unterschiede weit auffallender als zwischen dem Propyl- und dem Isopropylalkohol.

Trimethylcarbinol. — 40 g desselben wurden mit 24 g trockner Oxalsäure in der Retorte erhitzt und zwischen 50 und 60° begann die Gasentwickelung. Diese war Anfangs langsam, wurde aber bei 80° ziemlich lebhaft. Das Gas passirte zuerst eine stark abgekühlte Vorlage, wurde dann durch destillirtes Wasser und zuletzt in ein Gefäss geleitet, welches Brom enthielt. In der Vorlage condensirten sich einige Tropfen von unverändertem Trimethylcarbinol, ebenso in dem Waschwasser, und durch das Brom trat vollständige Absorption des Gases ein. Nachdem das überschüssige Brom durch Kali entfernt und das Product gehörig gewaschen und getrocknet war, betrug sein Gewicht 95 g, woraus 52 g Butylenbromid (Sdp. 153—155°) abgeschieden werden konnten Der Rest, welcher über 200° destillirte, bestand aus einem Gemenge bromirter Bromide. Die Retorte, in welcher die Reaction ausgeführt wurde, enthielt krystallisirte Oxalsäure gemischt mit einer Spur einer öligen Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Dibutylens besass.

Dimethyläthylcarbinol. — 40 g desselben und 24 g Oxalsäure wurden im Wasserbade erhitzt. Die Reaction begann zwischen 50 und 60° und wurde bei 80° ziemlich lebhaft. In der durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage sammelten sich Amylen, eine geringe Menge unangegriffenen Carbinols und Spuren von Diamylen. Eine Gasentwickelung konnte nicht beobachtet werden. Die Retorte enthielt krystallisirte Oxalsäure, gemischt mit einer öligen in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, deren Geruch an Diamylen erinnerte. Das hierbei erhaltene Amylen siedet zwischen 35 u. 38°; mit Brom behandelt giebt es ein öliges schweres Product, welches sich als ein Gemenge von Amylenbromid und höher bromirten Körpern erwies. Bei diesem Versuche löste sich wie bei dem vorhergehenden die Oxalsäure zuerst auf und schied sich darauf wieder in Krystallen ab. — Durch die Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure auf die tertiären Alkohole, welche in einer Spaltung derselben in Kohlenwasserstoffe und Wasser, das sich mit der Säure vereinigt, besteht, wird ein ganz bestimmter Unterschied dieser Alkohole von den primären und secundären constatirt, welche unter denselben Umständen sich immer in Oxalate umwandeln. Ohne Zweifel wird man wie die Vff. annehmen, dieselben Resultate erhalten, wenn man die Oxalsäure auf die sog. Pseudoalkohole einwirken lässt, die nach Wurtz nichts Anderes als tertiäre Alkohole sind. (C. r. 86. 991.)

Flavitzky, *Oxydationsproducte des Amylenglykols.* Der bei 185—190° siedende Amylenglykol, welcher neben Trimethyläthylenglykol aus dem käuflichen Amylen erhalten wird, wird durch Chromsäuremischung zu Essig- und Propionsäure oxydirt. Seine Constitution ist demnach $CH_3.CHOH.CH_2.CHOH.CH_3$. Pinakon giebt unter dem Einflusse desselben Oxydationsgemisches Essigsäure und 95 p. c. der theoretischen Menge Aceton. (Ber. Chem. Ges. 11. 679.)

N. Sokoloff, Ueber *Glycerinsäureanhydrid.* Die freie, durch Abdampfung der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade in Form eines Syrups hergestellte Glycerinsäure scheidet beim Aufbewahren nach und nach kleine weisse, unter dem Mikroskope als undeutlich ausgebildete Nadeln erscheinende Krystalle aus. Durch Umkrystallisiren der letzteren aus kochendem Wasser wurden dünne sechskantige Nadeln, deren Zusammensetzung $C_3H_4O_3$ entsprach, erhalten. Das Anhydrid ist weder in kaltem Alkohol, noch in siedendem Aether löslich; 1 Thl. desselben wird von 646,8 Thln. kochenden Wassers aufge-

nommen. Auf 100° erhitzt, erleidet die in Rede stehende Verbindung einen wenn auch geringen Gewichtsverlust; erwärmt man weiter, so wird über 200° hinauf ein brandiger Geruch wahrnehmbar, und bei 250° findet eine Zersetzung, ohne vorhergehendes Schmelzen, unter Ausstossung saurer Dämpfe und Entwickelung eines an brennende Weinsäure erinnernden Geruches statt. Beim Kochen mit Wasser wird das Anhydrid nur äusserst langsam in die Säure übergeführt, etwas schneller beim Erhitzen mit Kalkmilch. (Ber. Chem. Ges. 11. 679.)

Menschutkin, Ueber die *Aetherification der Phenole*. (Ber. Chem. Ges. 11. 679.)

E. Hoffmann, *Verbindungen der Alkalien mit Salicylsäure*: Salicylsäure-Natriumsalicylat, $C_7H_5O_3Na + C_7H_6O_3$, Salicylsäure-Kaliumsalicylat, Salicylsäure-Lithiumsalicylat und Salicylsäure-Ammoniumsalicylat. (Arch. Pharm. [3] 12. 226. 233.)

Ferd. Tiemann, Zur Kenntniss der *Glieder der Protocatechureihe*. Als Glieder der Protocatechureihe hat Vf. bei seinen bisherigen Untersuchungen alle die Verbindungen bezeichnet, welche den Rest der Protocatechusäure, C_6H_3, enthalten. Dieselben werden, soweit sie zur Zeit studirt sind, zweckmässig eingetheilt:

1. In Glieder der Protocatechusäurereihe im engeren Sinne, in deren Kohlenstoffseitenkette nur ein Kohlenstoffatom $-C\equiv$ vorhanden ist.
2. In Glieder der α-Homoprotocatechusäurereihe, in deren Kohlenstoffseitenkette der Kohlenwasserstoffrest $-CH_2-C\equiv$ angenommen werden muss.
3. In Glieder der Hydrokaffeesäurereihe, deren Kohlenstoffseitenkette den Kohlenwasserstoffrest $-CH_2-CH_2-C\equiv$ enthält, und
4. In Glieder der Kaffeesäurereihe, in deren Kohlenstoffseitenkette der ungesättigte Kohlenwasserstoffrest $-CH=CH-C\equiv$ sich findet.

Wenn man nach diesem Principe die bis jetzt bekannten Säuren der Protocatechureihe ordnet, so gelangt man zu der nebenstehenden Zusammenstellung (S. 407).

Zwei zu den Gliedern der Protocatechureihe im weiteren Sinne ebenfalls zählende Säuren, welche keiner der obigen vier Classen von Verbindungen angehören, sind die Veratroylcarbonsäure, $C_6H_3(COCH_3)_2^{m.p}CO-COOH$ [Schmelzp. 138—139°], u. die von Fittig und Remsen zuletzt untersuchte Piperinsäure, $C_6H_3\begin{pmatrix}mO\\pO\end{pmatrix}>CH_2)CH=CH-CH=CH-COOH$ [Schmelzp. 216—217°].

In der 2. und 3. Columne sind die nächsten Homologen der Verbindungen der ersten Reihe aufgeführt; die Säuren der 4. Reihe stehen zu denen der 3. Reihe in demselben Verhältnisse wie die Akrylsäure zur Propionsäure, oder wie die Zimmtsäure zur Phenylpropionsäure. Wie aus der nebenstehenden Zusammenstellung erhellt, zeigt sich ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn man in den homologen Reihen aufsteigt; man bemerkt dagegen ein allgemeines Steigen der Schmelzpunkte, wenn man von den Gliedern der Hydrokaffeesäurereihe zu denen der Kaffeesäurereihe übergeht. Weiter ist ersichtlich, dass von den monomethylirten Säuren der obigen Gruppe diejenigen, deren Methoxyl der Kohlenstoffseitenkette gegenüber die Parastellung einnimmt, durchgehend höher schmelzen als diejenigen, deren Methoxyl die Metabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette zeigt.

Keineswegs lässt sich aber aus den bisher erhaltenen Resultaten folgern, dass dem gleichen Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen mit einander nahe verwandten Verbindungen oder dem gleichen Unterschiede in der molecularen Anordnung der denselben gemeinsamen Atomgruppen immer der nämliche Unterschied in den Schmelzpunkten entspreche. Von einer jeden der oben angeführten Säuren leitet sich ein Aldehyd, ein Alkohol und eine durch Umwandlung des Carboxyls der Säure in Methyl entstehende Verbindung ab, welche letztere zu der betreffenden Säure in demselben Verhältnisse steht, wie z. B. der Kohlenwasserstoff Aethan zu der Essigsäure. Es ergiebt sich so eine grössere Anzahl neuer Verbindungsreihen, von denen eine jede vier Glieder zählt. Von diesen sind die Reihen des Eugenols und des Coniferylalkoholes genauer untersucht. Vf. bespricht im Anschlusse an diese Zusammenstellung noch die Constitution des Eugenols, die Constitution des Coniferylalkoholes, die Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure aus Coniferylalkohol, die Bildung eines Gemisches von Jodmethyl und Jodäthyl aus Coniferylalkohol, die Bildung von Toluol und Phenylpropylen aus Zimmtalkohol und die Bildung von Homobrenzcatechin aus Coniferylalkohol.

Protocatechusäurereihe im enger. Sinne	α-Homoprotocatechusäurereihe	Hydrokaffeesäurereihe	Kaffeesäurereihe
Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2^{m.p}COOH$.	α-Homoprotocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2^{m.p}CH_2—COOH$.	Hydrokaffeesäure, $C_6H_3OH)_2^{m.p}CH_2—CH_2—COOH$.	Kaffeesäure, $C_6H_3(OH)_2^{m.p}CH=CH—COOH$.
Vanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^pCOOH$.	α Homovanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^pCH_2—COOH$.	Hydroferulasäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^p-CH_2-CH_2-COOH$	Ferulasäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^pCH=CH—COOH$.
Acetvanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OC_2H_3O)^pCOOH$.	Acetalphahomovanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OC_2H_3O)^pCH_2-COOH$.	Acethydroferulasäure, unbekannt.	Acetferulasäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OC_2H_3O)^pCH=CH—COOH$.
Isovanillinsäure, $C_6H_3(OH)^m(OCH_3)^pCOOH$.	α-Homoisovanillinsäure, unbekannt.	Hydroisoferulasäure, $C_6H_3(OH)^m(OCH_3)^pCH_2-CH_2-COOH$.	Isoferulasäure, $C_6H_3(OH)^m(OCH_3)^pCH=CH-COOH$
Acetisovanillinsäure, $C_6H_3(OC_2H_3O)^m(OCH_3)^pCOOH$.	Acetalphahomoisovanillinsäure, unbekannt.	Acethydroisoferulasäure, unbekannt.	Acetisoferulasäure unbekannt.
Veratrinsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2^{m.p}COOH$.	α-Homoveratrinsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2^{m.p}CH_2—COOH$.	Hydrodimethylkaffeesäure, $C_6H_3(OCH_3)_2^{m.p}CH_2—CH_2—COOH$.	Dimethylkaffeesäure, $C_6H_3(OCH_3)_2^{m.p}CH=CH-COOH$.
Diacetprotocatechusäure, unbekannt.	Diacetalphahomoprotocatechus. $C_6H_3(OC_2H_3O)^{m.p}CH_2—COOH$.	Diacethydrokaffeesäure, unbekannt.	Diacetkaffeesäure.
Piperonylsäure, $C_6H_3\left(\begin{matrix}pO\\pO\end{matrix}>CH_2\right)COOH$	—	—	—

Protocatechylreihe:

Homobrenzcatechin, $C_6H_3(OH)_2^{m.p}CH_3$.	Protocatechylalkohol unbekannt.	Protocatechualdehyd, $C_6H_3(OH_3^{m.p}CHO$.	Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2^{m.p}COOH$.

Vanillylreihe:

Kreosol, $C_6H_3(OCH_3^{m}(OH)^pCH_3$.	Vanillylalkohol, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^pCH_2(OH)$	Vanillin, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^pCHO$.	Vanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^pCOOH$.

Veratrylreihe:

Methylkreosol, $C_6H_3(OCH_3)_2^{m.p}CH_3$.	Veratrylalkohol unbekannt.	Veratrylaldehyd [Methylvanillin], $C_6H_3(OCH_3)_2^{m.p}CHO$.	Veratrinsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2^{m.p}COOH$.

Piperonylreihe:

Methylenhomobrenzcatechin unbekannt.	Piperonylalkohol, $C_6H_3\left(\begin{matrix}mO\\pO\end{matrix}>CH_2\right)CH_2OH$.	Piperonal, $C_6H_3\left(\begin{matrix}mO\\pO\end{matrix}>CH_2\right)CHO$.	Piperonylsäure, $C_6H_3\left(\begin{matrix}mO\\pO\end{matrix}>CH_2\right)COOH$.

Coniferylreihe:

Eugenol, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^pC_3H_5$.	Coniferylalkohol, $C_6H_3(OCH)_3^m(OH)^pC_3H_4(OH)$.	Ferulaaldehyd unbekannt.	Ferulasäure, $C_6H_3(OCH_3)^m(OH)^p-C_2H_2—COOH$.

(Ber. Chem. Ges. **11**. 659.)

Beilstein, Ueber die *Einwirkung von Chlor auf Metachloracetanilid*. Hierbei entsteht $C_6Cl_5.OH.Cl_2$. Die Verbindung schmilzt bei 68,5—70°, krystallisirt in schönen grossen Krystallen und ist leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol löslich. (Ber. Chem. Ges. **11**. 680.)

W. A. Tilden, Ueber *Kohlenwasserstoffe von Pinus sylvestris* und Bemerkungen über die *Constitution der Terpene*. (J. Chem. Soc. **33**. 80; C.-Bl. 1878. 118.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. R. A. Wright und **G. Patterson**, *Citronensäure als Bestandtheil der unreifen Maulbeeren*. (J. Chem. Soc. **33**. 78; C.-Bl. 1878. 133.)

Matzkewitsch, Ueber die *Vertheilung des Zinks in den Körpertheilen von Hunden*, denen das Metall in Form von Acetat unter die Haut eingetragen war. (Ber. Chem. Ges. **11**. 680.)

E. Hoffmann, Zur Prüfung der *Aqua Florum Aurantii*. (Arch. Pharm. [3] **12**. 229.)

H. Hager, *Glycerin in Berührung mit einem Gemische von Natriumdicarbonat und Borax*. Wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen Borax und Natriumdicarbonat mit Wasser übergiesst, so findet keine Reaction statt, sowie man aber noch Glycerin hinzusetzt, erfolgt eine Kohlensäureentwickelung unter gelindem Aufschäumen. Durch Erwärmen kann diese Kohlensäureentwickelung beendigt werden und in der erfolgten Lösung finden sich Borax und Natriummonocarbonat neben einander. Durch Versuch hat sich ergeben, dass gerade die Hälfte des Kohlensäuregehaltes des Natriumdicarbonates frei wird. Es lassen mitunter Recepte die vorstehende Mischung zusammenstellen und der Arzt erwartet von derselben den milden Geschmack der einzelnen Bestandtheile, während nach der Mischung der laugige Geschmack des Natriumcarbonates prävalirt. (Pharm. C.-H. **19**. 125.)

7. Analytische Chemie.

J. W. Thomas, Ueber *Darstellung von Kupferchlorür und die Absorption des Kohlenoxydes und Chlorwasserstoffgases*. (J. Chem. Soc. **33**. 72; C.-Bl. 1878. 136.)

8. Technische Chemie.

H. Hager, *Beseitigung der Flecke durch Pyrogallussäure in Leinen*. Nach einer Vorschrift des Vf's. zum *Zeichnen der Wäsche* wird die Stelle für die Schrift zuvor mit einer 2-procentigen Pyrogallussäurelösung in 45 procent. Weingeist getränkt u. nach dem Trocknen mit einer schwach ammoniakalischen 14 procent. Silbernitratlösung bezeichnet. Nach völligem Trocknen ist diese Stelle dann mit reinem Wasser auszuwaschen. Wird hierzu ein kalkhaltiges oder ammonhaltiges oder ein Soda oder Seife enthaltendes Wasser verwendet, so färbt sich die mit der Pyrogallussäure getränkte Stelle mehr oder weniger dunkelbraun. Diese braunen Flecke sind dann auf dem gewöhnlichen Wege nicht zum Verschwinden zu bringen, wohl aber, wenn man sie mit einer Lösung von Oxalsäure in 50- bis 60 procent. Weingeist reibt und wäscht und die feuchten Stellen dem Tages- oder Sonnenlichte aussetzt. (Pharm. C.-H. **19**. 135.)

Nasse, Beobachtungen über die *Beziehungen des Auftretens schlagender Wetter in Steinkohlengruben zu den Veränderungen des Luftdruckes*. Die Beobachtungen des Vf's. haben eine Abhängigkeit des Auftretens schlagender Wetter von den Veränderungen des Luftdruckes ergeben. Zwar ist aus dem Vergleiche einer einmaligen Barometerbeobachtung mit dem mittleren Stande des Barometers an der betreffenden Localität durchaus kein sicherer, nicht einmal ein wahrscheinlicher Schluss auf stärkere oder schwächere Entwickelung schlagender Wetter in Steinkohlengruben zu ziehen, die Entwickelung der schlagenden Wetter kann vielmehr auch bei relativ hohem Barometerstande und nicht nur in schwachem, sondern sogar in sehr starkem Grade stattfinden. Dagegen bestätigen die Beobachtungen, dass die Abnahme des Druckes die Entwickelung schlagender Wetter begünstigt. Als Regel wird man annehmen können, dass in einer bestimmten zur Entwickelung schlagender Wetter neigenden Kohlengrube bei jedem continuirlichen Sinken des Barometers um eine bestimmte Höhe schlagende Wetter an denjenigen Punkten, an welchen dieselben sich überhaupt zuerst zeigen und ansammeln, zu vermuthen sind. Da nun das Barometer um so tiefer fallen kann, je höher es steht und auf rasches hohes Steigen desselben auch rasches tiefes Sinken zu folgen pflegt, so ist vom Standpunkte der bergmännischen Praxis aus ein ungewöhnlich hoher Barometerstand gefahrdrohender als ein tiefer, welcher bereits, ohne dass sich schlagende Wetter gezeigt haben, einige Zeit annähernd constant geblieben ist. (Z. f. B.-, Hütten- und Salinenw. **25**. 267.)

Schrader, Die *neueren Aufschlüsse der Kalisalzlagerstätte zu Stassfurt*. (Z. für B.-, H.- und Salinenw. **25**. 319.)

Bestimmung von Dextrose und Invertzucker neben Rohrzucker,

von

HEINRICH.

Die ausgezeichnete Methode von FEHLING zur Bestimmung von Dextrose und Invertzucker mit Hülfe einer alkalischen Kupferoxydlösung liefert bekanntlich sichere Resultate, wenn es sich um Lösungen handelt, die nur die genannten Zuckerarten enthalten. Ungleich schwieriger wird die Aufgabe, wenn es darauf ankommt, einen Kupferoxyd reducirenden Zucker in einer Flüssigkeit zu bestimmen, die gleichzeitig ein Kohlehydrat enthält, das, wie Rohrzucker, ohne unmittelbar reducirend zu wirken, doch sehr leicht in eine reducirend wirkende Verbindung übergeht. In diesem Falle hängen die Resultate häufig von nebensächlichen Umständen ab. Die Art u. Dauer des Kochens, die geringere oder grössere Schnelligkeit, mit der die Operationen ausgeführt werden, haben einen merkbaren Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate. Der Grund dieser Unsicherheiten liegt in der Fähigkeit solcher Substanzen, wie Rohrzucker, durch Erhitzen in Berührung mit den Bestandtheilen der Fehling'schen Flüssigkeit in reducirende Zucker überzugehen. Je nachdem also das Kochen längere oder kürzere Zeit fortgesetzt wird, wird diese Umwandlung in geringerem oder stärkerem Grade eintreten und somit die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls beeinflussen.

Es ist nun von SACHSSE in neuerer Zeit ebenfalls ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung reducirender Zucker angegeben worden.* Bei diesem Verfahren verwendet man eine alkalische Jodquecksilberlösung, zu welcher man die Zuckerlösung so lange hinzufliessen lässt, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. Die Einzelheiten des Verfahrens sind die folgenden: Zur Bereitung der Flüssigkeit löst man 18 g reines Jodquecksilber mit Hülfe von 25 g Jodkalium in Wasser, setzt zu dieser Lösung eine Lösung von 80 g Aetzkali in Wasser und verdünnt auf 1000 ccm. Zu den Bestimmungen verwendet man je 40 ccm. Der Wirkungswerth dieses Volumens muss natürlich bekannt sein. SACHSSE hatte in seiner ersten Mittheilung angegeben, dass gerade 0,1501 g Dextrose nöthig seien, um 40 ccm der Quecksilberlösung zu reduciren, in seiner zweiten Mittheilung änderte er diese Zahl in 0,1342 um. Der Grund für die Verschiedenheit dieser Zahlen lag nach SACHSSE in der Beschaffenheit der zur Titerstellung benutzten Dextrose. Indem er den zu den ersten Versuchen angewandten Zucker für minder rein hielt wie den zu den letzten Versuchen dienenden, glaubte er durch diesen Umstand die Differenz zwischen den Zahlen 0,1501 u. 0,1342 erklären zu müssen. Es haben aber vor einiger Zeit STROHMER und KLAUS (1877. 697), welche die Methode prüften, Erfahrungen gemacht, welche beweisen, dass die obige Differenz wohl weniger durch die Beschaffenheit des Traubenzuckers, wie durch die Beschaffenheit des Jodquecksilbers zu Stande gekommen sein möchte. Nach diesen Herren erhält man sehr leicht ganz nach Vorschrift bereitete Jodquecksilberlösungen, die trotzdem, mit derselben Dextrose geprüft, verschiedenen Wirkungswerth besitzen, und dieselben schreiben aus diesem Grunde vor, immer den Wirkungswerth der selbst bereiteten Quecksilberlösung gegen reine Dextrose zu bestimmen und der Berechnung nie Zahlen zu Grunde zu legen, welche von Anderen für eine bestimmte Maassflüssigkeit gefunden worden sind. Nach meinen Erfahrungen und nach den Erfahrungen, die seither überhaupt mit der Methode in dem hiesigen Laboratorium gemacht wurden, ist dies, wie mich auch Hr. Dr. SACHSSE

---

*Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen p. 218 u. Sitzungsber. d. naturf. Ges. z. Leipzig 4. 22.)

ermächtigt hat zu erklären, vollkommen richtig. Geringe Verunreinigungen des Jodquecksilbers, mögen dieselben auch nur in etwas Feuchtigkeit bestehen, sind jedenfalls die Ursache, dass das Jodquecksilberpräparat des einen Experimentators nicht genau in demselben Verhältnisse reducirt wird, wie das des anderen. Wenn man nun auch zugeben muss, dass zwei aus absolut reinen Präparaten hergestellte Quecksilberlösungen sich gegen Dextroselösung genau eine wie die andere verhalten müssen, so ist andererseits doch auch zu berücksichtigen, dass die Herstellung solcher Lösungen weit mehr Zeit kosten würde, als die geringe Arbeit kostet, eine ohne besondere Vorsichtsmaassregeln bereitete Lösung auf ihren Wirkungswerth gegen Dextrose zu prüfen.

Die oben erwähnten Kritiker der Methode, die Herren Strohmer und Klaus, fassen ihr Urtheil, so weit es die Bestimmung von reiner Dextrose u. reinem Invertzucker anlangt, in folgender Weise zusammen: Aus unseren Versuchen geht daher mit Bestimmtheit hervor, dass die von R. Sachsse zur Gehaltsbestimmung der Dextrose vorgeschlagene Methode in jenen Fällen, wo man es mit reiner Dextrose oder Invertzucker zu thun hat, vollkommen anwendbar ist und gegenüber der Fehling'schen maassanalytischen Methode den Vortheil hat, dass die Endreaction leicht und sicher zu erkennen und gegenüber der gewichtsanalytischen, dass sie schneller auszuführen ist.

Strohmer und Klaus haben indess weiter versucht, die Methode von Sachsse auch zur Bestimmung reducirender Zucker neben Rohrzucker anzuwenden und sind dabei zu dem Schlusse gekommen, dass die Methode zur Lösung dieser Aufgabe durchaus unbrauchbar sei.

Ich habe mir daher die Frage vorgelegt, ob die genannte Methode durch eine geringe Umänderung nicht dennoch zur Lösung des obigen Problems anwendbar gemacht werden könnte.

Die Methode von Sachsse ist deshalb zur Bestimmung reducirender Zucker neben Rohrzucker unbrauchbar, weil die Quecksilberlösung offenbar während der Operation auf diesen invertirend wirkt und somit die Menge des reducirenden Zuckers vermehrt.

Berücksichtigt man die oben angegebenen Bestandtheile der Sachsse'schen Quecksilberlösung, so ist offenbar, wenn es sich um invertirend wirkende Einflüsse handelt, zunächst an den nicht unbeträchtlichen Alkaligehalt zu denken. Man muss sich daher die Frage vorlegen, ob dieser Alkaligehalt der Flüssigkeit, unbeschadet ihrer sonstigen Eigenschaften, abgemindert werden könnte.

Zur Lösung dieser Vorfrage stellte ich mir mehrere Lösungen von verschiedenem Alkaligehalte her. Die erste dieser Lösungen war genau nach der alten Vorschrift von Sachsse hergestellt und enthielt also im Liter 80 g Aetzkali. 40 ccm dieser Lösung, enthaltend 0,72 g Jodquecksilber, entsprachen genau 0,1338 g Dextrose, ein Werth, der also mit der zweiten von Sachsse gefundenen Zahl (0,1342) fast übereinstimmt (vergl. jedoch weiter unten). Eine zweite gleiche Lösung mit nur 40 g Aetzkali im Liter zeigte noch genau dasselbe Verhältniss zu Dextrose, ebenso eine dritte und vierte mit 16 und 8 g Aetzkali im Liter. Dagegen traten bei Versuchen mit einer fünften Lösung, zu welcher ich nur 4 g Aetzkali pro 1000 ccm setzte, Unregelmässigkeiten auf. Das Quecksilber wurde nicht mehr vollständig durch die Dextrose reducirt, so dass auch nach fortgesetztem Zusatze der Zuckerlösung immer noch Quecksilber in der Flüssigkeit mit Hülfe der von Sachsse angewandten alkalischen Zinnoxydullösung sich nachweisen liess.

Um nun einerseits dem letzten unbrauchbaren Verhältnisse zwischen Kali und Gesammtvolumen nicht zu nahe zu kommen, andererseits eine Flüssigkeit mit möglichst geringem Inversionsvermögen zu erhalten, habe ich mich für einen Zusatz von 10 g Aetzkali pro Liter entschieden. Diese Normallösung enthält also in 1000 ccm 25 g KaJ, 18 g HgJ_2 und 10 g Aetzkali.

Die zu den weiter anzuführenden Versuchen angewandte Lösung (mit einem anderen Jodquecksilberpräparate bereitet) wurde gegen eine Lösung von 6 g wasserfreier reiner Dextrose in 1000 ccm gestellt. Es wurde bei mehreren übereinstimmenden Versuchen gefunden, dass 21,3 ccm dieser Zuckerlösung gerade 40 ccm der Quecksilberlösung zu reduciren im Stande sind. Diese 21,3 ccm enthalten 0,1278 g Dextrose. Mit derselben Quecksilberlösung wurden nun Gemische von Rohrzucker und Dextrose untersucht. Den Erfolg dieser Versuche, ebenso wie die Zusammensetzung dieser Gemische ersieht man aus folgender Tabelle:

Gelöst in 1000 ccm	Verbraucht gegen 40 ccm
6 g Dextrose und 5 g Rohrzucker	21,3 ccm
6 g „ 10 g „	21,3 „
6 g „ 15 g „	21,3 „
6 g „ 20 g „	21,3 „

Da hiernach von diesen Mischungen genau dasselbe Volumen zur Reduction von 40 ccm der Quecksilberlösung verbraucht wird, wie von der obigen reinen Lösung von 6 g Dextrose in 1000 ccm, so folgt daraus, dass der Zusatz des Rohrzuckers ohne Einfluss gewesen ist.

Bei den weiteren Versuchen wurde statt der Dextrose Invertzucker benutzt. Es ist in dieser Beziehung daran zu erinnern, dass die Jodquecksilberlösung nach S. in einem anderen Verhältnisse von Invertzucker reducirt wird, als von Dextrose. Sachsse giebt 0,1082 g Invertzucker als dasjenige Gewicht, welches 40 ccm der Quecksilberlösung zu reduciren vermag. Auch hier haben Strohmer und Klaus Recht, wenn sie die Nothwendigkeit der Titerstellung für jede frisch bereitete Lösung hervorheben, und es für unzulässig halten, der Berechnung Zahlen zu Grunde zu legen, die von Anderen für eine andere Maassflüssigkeit erhalten worden sind.

Die Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker ist eine in der Zuckerindustrie vorkommende Aufgabe, wobei es sich indess um Bestimmung minimaler wenige Zehntelprocente nicht übersteigender Mengen von Invertzucker handelt. Ich habe zunächst versucht, wie weit die Jodquecksilberlösung mit nur 10 g Aetzkali im Liter brauchbar sei zur qualitativen Nachweisung von Invertzucker im Rohrzucker. Hierbei tritt ein Umstand sehr förderlich auf, den ich vorgreifend erörtern muss. Wenn man geringe Mengen eines reducirenden Zuckers mit überschüssigem Jodquecksilber erhitzt, so geht, mindestens vom Anfange an, die Reduction nicht bis zu Quecksilber herab, das dann als ein grauer unscheinbarer Niederschlag auftritt, sondern es zeigt sich ein grüngelber Niederschlag, jedenfalls aus Quecksilberjodür oder Jodid-Jodür bestehend, durch dessen Färbung die Empfindlichkeit der Reaction ausserordentlich vermehrt wird. Es ist daher bei der Nachweisung von Invertzucker im Rohrzucker mit Hülfe von Jodquecksilber wesentlich, dass man die Jodquecksilberlösung zu der kalten und nicht zu der heissen Zuckerlösung setzt. Im ersten Falle beobachtet man beim Erhitzen zuerst das Auftreten des grüngelben Niederschlages, der höchstens bei längerem Erhitzen durch weitere Reduction in einen grauen, weniger gut sichtbaren Niederschlag von Quecksilber übergeht. Im letzteren Falle dagegen kann man die Reduction leicht ganz übersehen, wenn sie unter Mitwirkung der Wärme eine plötzliche und totale ist.

Es wurden nun folgende Versuche angestellt und öfter wiederholt:

1. 5 g reine Rohrzuckerkrystalle wurden in ungefähr 40 ccm Wasser gelöst u. hierzu 1 ccm der Quecksilberlösung gesetzt. Beim Kochen, auch wenn es bis zu 5 Minuten fortgesetzt wurde, erfolgte keine Abscheidung eines Niederschlages. Höchstens nach 12—24 stünd. Stehen der Flüssigkeit in der Kälte hatte sich ein sehr geringer grüngelber Hauch am Boden abgesetzt, wobei ich es dahin gestellt sein lasse, ob die Bildung dieses Niederschlages auf ursprünglich vorhandenen oder auf im Verlaufe der Zeit gebildeten Invertzucker zu schieben sein möchte.

2. 5 g desselben Rohrzuckers wurden in 40 ccm Wasser gelöst und hierzu 0,4 ccm, enthaltend 0,0025 g Invertzucker, gefügt. Die Mischung enthielt demnach 0,05 p. c. Invertzucker. Es entstand beim Kochen mit 1 ccm der Quecksilberlösung ein sehr deutlicher grüngelber Niederschlag.

3. 5 g desselben Invertzuckers in 40 ccm Wasser gelöst, mit 0,2 ccm, enthaltend 0,00125 g Invertzucker, oder 0,025 p. c., und 1 ccm Quecksilberlösung versetzt, gaben beim Erhitzen immer noch deutliche und unzweifelhafte Reaction.

4. 5 g gewöhnlichen Hutzuckers in 40 ccm Wasser gelöst u. mit 1 ccm Quecksilberlösung erhitzt, gaben hierbei ebenfalls deutliche Reaction, etwa 3. entsprechend.

Eine alkalische Jodquecksilberlösung ist bekanntlich, wie Nessler gefunden hat, eines der feinsten Mittel zur Entdeckung von Ammoniak, indem dieses beim Zusammenbringen mit der Jodquecksilberlösung sofort eine gelbliche bis bräunliche Färbung oder Fällung erzeugt. Es wäre daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Zweifel entstehen könnten, ob der beim Kochen einer Rohrzuckerlösung mit alkalischer Jodquecksilberlösung entstehende Niederschlag auf Invertzucker oder auf Spuren von Ammoniak gedeutet werden müsste. Ich habe mich indess davon überzeugt, dass die alkalische Jodquecksilberlösung, von der Beschaffenheit wie ich sie anwende, auf Ammoniaksalze ohne alle Einwirkung ist, weil es ihr an genügendem Kali fehlt. Es wurde zu diesem Zwecke eine Salmiaklösung bereitet, die in 250 ccm 1 g Salmiak oder 0,32 g Ammoniak enthielt. Von dieser Lösung wurden 2 ccm, entsprechend 0,0026 g, 1 ccm, entsprechend 0,0013 g, und 0,5 ccm, entsprechend 0,00065 g Ammoniak auf je 40 ccm verdünnt und mit 1 ccm der Jodquecksilberlösung versetzt. Es erfolgte bei keiner dieser Lösungen eine Reaction, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen, noch beim Erkalten. Bei allen drei Lösungen erfolgte aber sofort ein intensiver röthlicher Niederschlag, sobald etwas Kalilauge hinzugefügt wurde.

Bei der quantitativen Bestimmung sehr geringer Mengen von Invertzucker im Rohrzucker muss natürlich ein sehr geringes Volumen Quecksilberlösung angewandt werden, da anderenfalls die Volumina Zuckerlösung, die bis zu seiner vollständigen Reduction nothwendig wären, allzu bedeutend sein würden. Ich habe, wie weiter unten ausführlich erörtert werden wird, höchstens 5, in manchen Fällen sogar nur 2,5 ccm Quecksilberlösung zur Bestimmung angewandt.

Aber auch dann, wenn nur 5 ccm Quecksilberlösung angewandt werden, ist das von sehr verdünnten Zuckerlösungen zur Reduction erforderliche Volumen immerhin noch beträchtlich genug und kann leicht 50 ccm erreichen. Es fragte sich daher zunächst, ob die Titerstellung, die man mit einer concentrirten Invertzuckerlösung gegen 40 ccm Quecksilberlösung vorgenommen, als maassgebend angesehen werden dürfe auch in solchen Fällen, wo es sich um die Wirkung verdünnter Zuckerlösung gegen ein geringes Volumen Quecksilberlösung handelt. Der Versuch hat diese Frage verneint, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

1,1877 g Rohrzucker wurden in Invertzucker = 1,2502 g verwandelt und in 200 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden bei mehreren übereinstimmenden Versuchen genau 19 ccm zur Ausfällung von 40 ccm Quecksilberlösung verbraucht, d. h. 0,11877 g Invertzucker entsprechen 40 ccm Quecksilberlösung.

Von derselben Lösung wurden 19 ccm, entsprechend 0,11877 g Invertzucker, auf 400 ccm gebracht, und diese zum Titriren gegen 5 ccm Quecksilberlösung verwandt. Es wurden bis zur Endreaction 55 ccm verbraucht. Diese 55 ccm enthalten aber 0,01633 g Invertzucker, während bei dem oben angeführten ersten Versuche mit concentrirter Zuckerlösung 40 ccm Quecksilberlösung 0,11877 g Invertzucker, oder 5 ccm 0,01485 g Zucker entsprechen.

Aus diesen Versuchen folgt, dass beim Arbeiten mit sehr verdünnten Zuckerlösungen der Eintritt der Endreaction etwas verzögert wird, und hieraus geht die Nothwendigkeit hervor, bei der Bestimmung sehr geringer Mengen von Invertzucker

die zu verwendende Jodquecksilberlösung gegen eine sehr verdünnte Zuckerlösung zu stellen.

Ich habe es für passend gefunden, in solchen Fällen, wo es sich um Invertzuckerbestimmungen im Rohrzucker in Mengen von 0,2 p. c. und darunter handelt, zur Titrirung der Jodquecksilberlösung eine Lösung von nur 0,06342 Invertzucker in 200 ccm Wasser anzuwenden, und diese gegen 5 ccm der Quecksilberlösung zu stellen.

Die näheren Daten der Versuche zur Titerstellung sind die folgenden: 1,2648 g Invertzucker, erhalten durch Inversion von 1,2050 g reinem Rohrzucker, wurden in 200 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden 10 ccm mit 0,06342 g Invertzucker auf 200 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden

gegen	verbraucht	mit
5 ccm Quecksilberlösung	54 ccm	0,0171 g Invertzucker
5 „ „	54 „	0,0171 „ „
5 „ „	53 „	0,0168 „ „
5 „ „	52 „	0,0165 „ „
	Mittel	0,0168 g Invertzucker.

Dieses Mittel ist die den folgenden Berechnungen zur Grundlage dienende Zahl.

Zu den weiteren Versuchen wurden mit der obigen Invertzuckerlösung (1,2684 g in 200 ccm) und mit dem Rohrzucker, der oben zu der qualitativen Prüfung unter 1. gedient hatte, und bei dieser als rein erkannt worden war, Gemische hergestellt, welche von etwa 0,2 bis 0,05 p. c. Invertzucker enthielten.

Ich wende mich nun zur Besprechung der einzelnen Versuche:

1. 63 g Rohrzucker wurden mit 17,5 ccm, enthaltend 0,1110 g Invertzucker, vermischt und zu einer klaren Lösung auf 200 ccm verdünnt. Hiernach betrug der Invertzuckergehalt des Gemisches 0,17 p. c. Zur vollständigen Reduction von 5 ccm Quecksilberlösung wurden verbraucht: a. 30,2 ccm, b. 30,6 ccm. Diese Volumina enthalten somit nach der oben angegebenen Titerstellung 0,0168 g Invertzucker, was auf die ursprünglichen 200 ccm umgerechnet a. 0,1112 g, b. 0,1098 g Invertzucker ergiebt, statt der angewandten 0,1100 g.

2. 63 g Rohrzucker wurden mit 15 ccm, enthaltend 0,09512 g Invertzucker, vermischt und zu 200 ccm klar gelöst. Der Invertzuckergehalt des Gemisches war somit 0,15 p. c. Verbraucht wurden gegen 5 ccm Quecksilberlösung a. 35,5 ccm, b. 35,5 ccm, c. 35,5 ccm. Sonach enthalten die ursprünglichen 200 ccm nach allen drei Versuchen 0,0946 g Invertzucker statt der angewandten 0,09512 g.

3. 63 g Rohrzucker wurden mit 10 ccm, enthaltend 0,06342 g Invertzucker, vermischt und zu 200 ccm gelöst. Das Zuckergemisch enthielt sonach 0,10 p. c. Invertzucker. Verbraucht wurden gegen 5 ccm Quecksilberlösung: a. 51, b. 51, c. 53, d. 53 ccm. Auf das ursprüngliche Volumen von 200 ccm umgerechnet erhält man hieraus a. 0,0660, b. 0,0660, c. 0,0634, d. 0,0634 g Invertzucker statt der angewandten 0,06342 g.

Bei dem Titriren von Invertzuckermengen unter 0,1 p. c. stellten sich Schwierigkeiten ein. Es ergab sich zunächst die Nothwendigkeit, um allzu grosse Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, mit dem anzuwendenden Volumen der Quecksilberlösung noch weiter herabzugehen und statt 5 ccm Quecksilberlösung nur 2,5 ccm anzuwenden, die nach den früheren Titerstellungen gegen 5 ccm nur 0,0084 g Invertzucker entsprechen. Aber auch dann, wenn man so weit herabgeht, ist unter Umständen das zur vollständigen Reduction erforderliche Volumen Zuckerlösung noch beträchtlich genug, und es tritt dann häufig eine beträchtliche Verzögerung der Endreaction ein. Diese Verzögerung rührt von der allzu grossen Verdünnung her, welche das

Alkali der Jodquecksilberlösung unter diesen Umständen erleidet, und sie lässt sich heben, wenn man den 2,5 Quecksilberlösung noch 2,5 ccm einer Aetzkalilösung hinzufügt, die durch Auflösen von 10 g Aetzkali in 1000 ccm Wasser bereitet ist, sonach also genau ebenso viel Kali im Liter enthält, wie die Jodquecksilberlösung. Die Berechtigung zu diesem hier geschilderten kleinen Kunstgriffe ergiebt sich aus den ferner unter 5. mitzutheilenden Versuchen:

Die Versuche ergaben nun folgende Resultate:

4. 63 g Rohrzucker wurden mit 7,5 ccm, enthaltend 0,0475 Invertzucker, vermischt und zu 200 ccm klar gelöst. Das Zuckergemisch enthielt somit 0,075 p. c. Invertzucker. Zur vollständigen Reduction von 2,5 ccm Quecksilberlösung (der 2,5 ccm der verdünnten Aetzkalilösung zugesetzt war) waren erforderlich a. 36,0, b. 35, c. 34 ccm. Diese Volumina enthalten somit nach Titerstellung 0,0084 g Invertzucker, was auf die ursprünglichen 200 ccm umgerechnet ergiebt: a. 0,0461, b. 0,048, c. 0,0494 g Invertzucker statt der ursprünglich angewandten 0,0475 g.

5. 63 g Rohrzucker wurden mit 5 ccm, enthaltend 0,0317 g Invertzucker, vermischt und zu 200 ccm gelöst. Das Zuckergemisch enthielt somit 0,05 p. c. Invertzucker. Zur vollständigen Reduction von 2,5 ccm Quecksilberlösung (mit 2,5 ccm Kalilösung versetzt) waren erforderlich: a. 48, b. 46, c. 47 ccm. Hieraus berechnen sich für die ursprünglichen 200 ccm: a. 0,0350, b. 0,0365, c. 0,0357 g Invertzucker statt der angewandten 0,0317 g.

Ein anderes Ergebniss stellt sich heraus, wenn man es unterlässt, der Quecksilberlösung die 2,5 ccm Kalilösung hinzuzufügen. Bei Wiederholung des Versuches 5. unter diesen Umständen trat die Endreaction nicht mehr bei 46—48 ccm, sondern zwischen 60 und 65 ccm ein, woraus sich 0,028, resp. 0,0258 Invertzucker für 200 ccm berechnen.

Auch bei dem folgenden Versuche zeigt sich die Nothwendigkeit des Kalizusatzes sehr deutlich. Mit einer Lösung, die in 200 ccm 63 g Rohrzucker u. 0,0577 g Invertzucker enthielt, trat gegen 2,5 ccm Quecksilberlösung, die mit 2,5 ccm Kalilösung vermischt waren, die Endreaction nahezu richtig nach Zusatz von 31 ccm ein, woraus sich 0,0542 g Invertzucker berechnen.

Wurde jedoch der Kalizusatz weggelassen, so erfolgte die Endreaction erst nach Zusatz von 41 ccm, woraus sich das ganz fehlerhafte Resultat von 0,041 g Invertzucker berechnet.

Bezüglich der Ausführung der Operation seien noch folgende allgemeine Bemerkungen gestattet:

Man lässt selbstverständlich die Zuckerlösung zu der Quecksilberlösung hinzufliessen, nachdem man diese bis zum Siedepunkte erhitzt hat. Der weitere Zufluss der Zuckerlösung wird so regulirt, dass die Flüssigkeit nie längere Zeit aus dem Sieden kommt. Namentlich lasse man vor Herausnahme der Probe die Flüssigkeit erst ordentlich aufkochen. Die Nothwendigkeit, etwa besonders rasch zu verfahren, hat sich nie herausgestellt, man kann mit aller Ruhe operiren, ohne einen ungünstigen Einfluss des Rohrzuckers befürchten zu müssen. (Sitzungsber. der naturf. Ges. zu Leipzig 1878. 6.)

Kleine Mittheilungen.

Die chemische Technologie des Wassers, von Ferd. Fischer. Dieses Werk ist eine vollständige Neubearbeitung des seiner Zeit unter demselben Titel erschienenen vortrefflichen Buches von Bolley, doch hat von letzterem wegen der grossen Neuerungen, die dieses Gebiet der chemischen Technologie erfahren hat, kaum etwas anderes als einige Holzschnitte wieder mit verwendet werden können. Die vorliegende erste Lieferung, welche mit der bekannten Gründlichkeit, die alle Arbeiten des Vfs. auszeichnet, bearbeitet ist, enthält: 1. Das Vorkommen des Wassers in der Natur als Meteorwasser, Quell-, Fluss- und Meerwasser. 2. Die physikalischen Eigenschaften des Wassers; darin Tabellen über Wärmecapacität, Dichte, Spannkraft der Wasserdämpfe, Siedepunkte wässeriger Lösungen, Absorption von Gasen. 3. Eis: Kältemischungen, deren Theorie und praktische Anwendung, Beschreibung der gegenwärtig gebräuchlichen Eismaschinen, Aufbewahrung des Eises, Eisschränke, Eishäuser. 4. Chemische Eigenschaften des Wassers: Geschichtliches, Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Wässer. 5. Untersuchung des Wassers zu technischen Zwecken; Härtebestimmung. 6. Einfluss der Bestandtheile des Wassers auf seine Anwendung: Trinkwasser, Filtrirvorrichtungen für dasselbe. (Die chem. Technologie des Wassers, Braunschweig 1878.)

Ueber das Vorkommen von Aethylalkohol im Steinkohlentheer; von O. Witt. Bekanntlich haben England und der Continent sich in der Weise in die Darstellung der Benzolkohlenwasserstoffe getheilt, dass die Fabriken des ersteren die aus dem Theere herstammenden leichten Oele nach mehrfachem Waschen mit Säuren, Alkalien und Wasser in 3—4 Fractionen spalten, während die continentalen Destillateure und zwar vorzugsweise die Pariser die Kohlenwasserstoffe im Zustande der Reinheit abscheiden. Als Ausgangsmaterial dient das sog. 90proc. Benzol, ein Product, von welchem 90 Volumproc unter 100° abdestillirt werden können. Dasselbe bildet eine wasserhelle, widerwärtig riechende Flüssigkeit, aus der sich bei starkem Abkühlen nur wenige Krystalle reinen Benzols abscheiden. Zur Verarbeitung desselben werden etwa 3000 kg in einem Coupier'schen Apparate langsam zum Sieden gebracht. Dasselbe beginnt bei 60°, die Temperatur steigt langsam und stetig bis 78°. Nun wird die Vorlage gewechselt und das jetzt im Zustande völliger Reinheit erscheinende Benzol gesondert aufgefangen. Die Menge des vor 78° übergegangenen Verlaufes beträgt zwischen 5 und 6 p. c. des in Arbeit genommenen Benzols. Sobald sich grössere Mengen dieses Productes angesammelt haben, werden sie bei einer Beschickung der Blase mit etwa 1500—2000 k aufs Neue der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei gehen ganz im Anfange etwa 100 l eines trüben Productes über, welches sich alsbald in zwei Schichten spaltet. Die untere, schwere, stark lichtbrechende erwies sich als ziemlich reiner Schwefelkohlenstoff. Die obere ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Jod und Kaliumcarbonat bringen in der Mischung einen sehr starken Niederschlag von Jodoform hervor. Dies liess einen der niederen fetten Alkohole vermuthen. Das aus dem Producte dargestellte Jodür zeigte, nicht ganz trocken einen constanten Siedepunkt von 67—68°, der ja auch dem reinen feuchten Aethyljodür zukommt. Durch diese Versuche scheint die Anwesenheit von Aethylalkohol im 90proc. Benzol erwiesen. Es erübrigt zu bemerken, dass Vf. mit grösster Sorgfalt sich zu vergewissern gesucht hat, ob nicht etwa der Aethylalkohol einem Zufalle seine Anwesenheit verdankte. Aber alle Nachforschungen haben nur die Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme nachgewiesen. Es ist daher der Umstand, dass dieses Vorkommen bis jetzt übersehen worden ist, nur dem äusserst geringen Procentgehalt des Rohbenzols an Alkohol zuzuschreiben. Eine Versuchsreihe, die sich auf die Menge von 150,000 k verarbeiteten Rohbenzols ausdehnte, hat die stete Anwesenheit des Alkohols bewiesen, und die durchschnittliche Menge desselben auf etwa 2 pro mille festgestellt. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 138.)

Quantitative Bestimmung des Weingeist- und Extractgehaltes der Weine, von H. Hager. Bei der chemischen Untersuchung der Weine ist die Bestimmung des Extractgehaltes eine recht beschwerliche und umständliche, weil der Verdampfungsrückstand der Weine keine trockne Masse darstellt und dabei auch stark hygroskopisch ist. Bei der bisher üblichen Methode, den Wein im Wasserbade abzudampfen und dann in einer Wärme von 110 bis 120°C. auszutrocknen, verdampft mindestens die Hälfte des Glycerins in dem Extracte. Dampft man dagegen den Wein bei 50 bis 70° ein und trocknet den Rückstand über conc. Schwefelsäure bei einer Wärme von ca. 30° C. aus, so verdunstet höchstens eine Spur Glycerin, aber diese Austrocknung erfordert 3 bis 5 Tage, ehe sie vollendet ist.

Da bei der Austrocknung des Extractes bei 110 bis 120°C. der Extractverlust 0,1—0,3 p. c. von dem Gewichte des Weines beträgt, so kann ein Mehr- oder Mindergewicht von 0,05 bis 0,07 p. c. vom Gewichte des Weines noch weniger von Bedeutung sein. In Bezug auf diese letztere Bemerkung bestimmt Vf. den Extractgehalt in den Weinen aus dem spec. Gewichte der Extractlösung, indem er zugleich die Bestimmung des Weingeistes damit verbindet. Der unten angegebenen Tabelle über den Gehalt der Weinextractlösungen ist einerseits die Bestimmung des Extractgehaltes einiger Weine nach dem Gewichte unter Anwendung der Austrocknung über Schwefels. bei 30°C, andererseits die spec. Gewichte künstlich dargestellter wässeriger Weinextractlösungen untergelegt.

Das spec. Gewicht des zu untersuchenden Weines (A) wird bei gewisser Temperatur (z. B. 15°C.) bestimmt, dann 100 g oder ccm des Weines in der Wärme des Wasserbades auf ungefähr den 3. Thl. des Volumens oder bis zur völligen Verdampfung des Weingeistes eingeengt, der Rückstand mit kaltem destillirtem Wasser bis auf 100 g oder ccm aufgefüllt und nun das spec. Gewicht dieser letzteren Flüssigkeit (B) bestimmt. Die Differenz aus den spec. Gewichten von A und B von 1,000 subtrahirt, ergiebt das spec. Gew. eines Weingeistes von demselben Gehalte wie der Wein A. Das spec. Gewicht der wässerigen Extractlösung B giebt nach der hier folgenden Extractgehaltstabelle den Extractgehalt des Weines A an.

Fine Sherry ergab z. B. ein spec. Gew. von 0,995, nach der Verdampfung des Weingeistes aus 50 ccm des Weines und Auffüllung mit Wasser bis auf 50 ccm ein spec. Gew. von 1,020. Es enthielt also der Wein (1,020—0,995 = 0,025. 1,000—0,025 = 0,975) 21 Volproc. Weingeist. Das spec. Gewicht der wässerigen Extractlösung von 1,020 giebt einen Extractgehalt von 4,5 p. c. an.

Der Extractgehalt durch Austrocknen bei 110 bis 120°C. bestimmt, ergab 4,32 p. c., durch Austrocknung über Schwefelsäure bestimmt 4,53 p. c.

Tabelle über den Gehalt wässeriger Weinextractlösungen.

Temperatur 15°C.

Proc. Extractgehalt	Spec. Gew.	Proc. Extractgehalt	Spec. Gew.	Proc. Extractgehalt	Spec. Gew.	Proc. Extractgehalt	Spec. Gew.
0,5	1,0022	4	1,0183	7,5	1,0343	11	1,0508
0,75	1,0034	4,25	1,0194	7,75	1,0355	11,25	1,0520
1	1,0046	4,5	1,0205	8	1,0367	11,5	1,0532
1,25	1,0057	4,75	1,0216	8,25	1,0378	11,75	1,0544
1,5	1,0068	5	1,0228	8,5	1,0390	12	1,0555
1,75	1,0079	5,25	1,0239	8,75	1,0402	12,25	1,0567
2	1,0091	5,5	1,0251	9	1,0414	12,5	1,0579
2,25	1,0102	5,75	1,0263	9,25	1,0426	12,75	1,0591
2,5	1,0114	6	1,0274	9,5	1,0437	13	1,0603
2,75	1,0125	6,25	1,0286	9,75	1,0449	13,25	1,0614
3	1,0137	6,5	1,0298	10	1,0461	13,5	1,0626
3,25	1,0148	6,75	1,0309	10,25	1,0473	13,75	1,0638
3,5	1,0160	7	1,0321	10,5	1,0485	14	1,0651
3,75	1,0171	7,25	1,0332	10,75	1,0496	14,25	1,0663

Das spec. Gewicht steigt oder vermindert sich bei je 1°C. um 0,00024.

(Pharm. Centralh. 19 161.)

Technische Notizen.

Neuere Schwefelsäure-Concentrations-Apparate. Eine durch Abbildungen erläuterte Beschreibung der in neuerer Zeit empfohlenen und zur Benutzung gekommenen Apparate dieser Art. A. die neueren Platinapparate: 1. Französischer runder Apparat von Dasmontis, Quennessen und Le Brun; 2. Delphase's ovaler Apparat; 3. Englische Kessel mit länglich rechteckigem Querschnitt und gewelltem Boden von Johnson, Matthey u. Co. B. Chance's Apparat mit Glasretorten. C. Gusseiserner Apparat von Lichtenberger. D. de Hemptinne's neuester Apparat zur Concentration von Schwefelsäure auf 66° B. (B.- u. Hüttenm. Z. 37. 108.)

Trockne Destillation von Kohle und bituminösen Körpern, nach W. Young. Die in der Retorte sich entwickelnden Gase werden durch mechanische Mittel oder durch Ströme von comprimirten Dämpfen in lebhafter Bewegung erhalten, wodurch die Ausbeute und Carburation des Gases vermehrt wird. (Engl. Pat. No. 1246 v. 29. März 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 422.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N°. 27. **Chemisches Central-Blatt.** 3. Juli 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrganges ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über das Avogadro'sche Gesetz, von Ad. Würtz. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Puschl, *Grundzüge einer aktinischen Wärmetheorie.* In der gegenwärtigen Form der mechanischen Wärmetheorie und speciell in der kinetischen Theorie der Gase wird als Wärmemenge eines Körpers die Summe der lebendigen Kräfte seiner unter sich bewegten ponderablen Atome betrachtet; von der Summe der lebendigen Kräfte des im Körper enthaltenen Aethers wird dabei abgesehen und angenommen, dieses Medium übe auf die in ihm stattfindenden Bewegungen der Atome keinen merklichen Einfluss aus. Diese Vorstellung hält der Vf. für unzureichend. Es wird bemerkt, dass ein warmer Körper nicht blos durch Berührung mit kälteren Körpern, sondern auch durch Ausstrahlung erkalten kann, und dass die Geschwindigkeit eines solchen Erkaltens nicht etwa stets unbedeutend, sondern unter günstigen Umständen so gross ist, dass manche Physiker sie gelegentlich als in Erstaunen setzend bezeichnen. Offenbar geben die Atome eines erhitzten Körpers an den Aether lebendige Kraft ab, mit anderen Worten, der Aether nimmt den in ihm bewegten Atomen des Körpers von ihrer Geschwindigkeit; er übt also in der That auf dieselben einen Einfluss aus, der wie ein ihre Geschwindigkeit hemmender Widerstand wirkt und keineswegs unbedeutend, sondern von relativ grosser Intensität ist. Umgekehrt kann ein Körper nicht blos durch Berührung mit wärmeren Körpern, sondern auch durch Einstrahlung Wärme empfangen; die Atome desselben nehmen dann aus dem Aether lebendige Kraft auf, d. h. der Aether bringt den Atomen einen Zuwachs an Geschwindigkeit bei. In einem durch Ausstrahlung erkalteten Körper werden also die Bewegungen seiner Atome durch den Aether verlangsamt, in einem unter Einstrahlung sich erwärmenden Körper werden die Bewegungen seiner Atome durch den Aether beschleunigt; in einem Körper, der unter gleich starker Aus- und Einstrahlung eine constante Temperatur behält, müssen folglich die seine bewegten Atome verzögernden und beschleunigenden Kräfte des Aethers im Ganzen einander das Gleichgewicht halten, und vermöge des dabei stattfindenden raschen Umsatzes von Atombewegung in strahlende Wärme und desgleichen von strahlender Wärme in Atombewegung müssen diese Kräfte für jede vorkommende Temperatur eine grosse Intensität haben. Die kinetische Theorie, welche solche Kräfte nicht in Betracht zieht, ist nach der Ansicht des Vf's. unvermögend, eine rasche Vernichtung oder Erzeugung von Atomgeschwindigkeiten durch blosse Erzeugung oder Vernichtung von Aetherwellen irgendwie verständlich zu machen, wogegen ihm die in vorliegender Abhandlung angeregte aktinische Theorie vollkommen der angeführten Folgerung zu entsprechen scheint. Von der Wärmemenge jedes Körpers besteht darnach ein wesentlicher Theil in strahlender Wärme, welche durch Diffusion zwischen den Atomen angesammelt und bei der ausserordentlichen Kleinheit der mittleren Strahlungsdistanz bis zu einer relativ enormen Intensität concentrirt ist; auf solche Weise in heftigste Vibration versetzt, übt der Aether zugleich auf die in ihm schwebenden Atome durch die bezüglichen Strahlungsdifferenzen, d. h. durch die auf entgegengesetzten Seiten der einander bestrahlenden opaken Atome durchschnittlich obwaltende und mit deren Stellungen wechselnde Ungleichheit seiner

Elasticitätskräfte, verhältnissgemäss intensive bewegende Kräfte aus, durch welche dieselben je nach ihren momentanen Stellungen abwechselnd verzögert und beschleunigt, also ihre lebendigen Kräfte in dem entsprechenden Betrage auf Erzeugung von Aetherwellen verwendet und unter Verbrauch von solchen wieder ersetzt werden. Nach POUILLET's Bestimmung der Intensität der Sonnenstrahlen wird berechnet, dass das mittlere Geschwindigkeitsquadrat des Aethers für directes Sonnenlicht zu demjenigen des Aethers im Wasser für 0°C. sich nahe wie 1:273 Billionen verhält, und sonach erscheint es dem Vf. als möglich, dass die Atome eines Körpers durch die einander zugesendeten Wärmestrahlen gegenseitig sehr intensive beschleunigende Kräfte (nach der Hypothese im Sinne von Anziehungen) ausüben, während die entsprechende Kraft, welche irgend eine zu Gebote stehende Wärmequelle auf einen von ihr bestrahlten Körper ausübt, unter allen Umständen unmessbar klein bleibt. (Wien. Anz. 1878. 76.)

F. Rosetti, Ueber *Messung von Flammentemperaturen.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 809.)

J. L. Soret, Ueber die *ultravioletten Absorptionsspectren der Gadoliniterden.* (C. r. **86.** 1062.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Troost, Beobachtungen über das *Chloralhydrat.* MOITESSIER und ENGEL haben vor Kurzem (S. 401) über einen Versuch berichtet, welcher zu der von dem Vf. discutirten Frage über die Existenz des dampfförmigen Chloralhydrates in gar keiner Beziehung steht. In der That wird dadurch in keiner Weise entschieden, ob der Chloraldampf in Form einer bestimmten Verbindung, welche geringe Spuren von Dissociation zeigt, existirt, oder ob er ein blosses Gemenge von wasserfreiem Chloral und Wasserdampf ist. Die einen der von den genannten Chemikern mitgetheilten Beobachtungen gehören zu den wohlbekannten Erscheinungen des Siedeverzuges bei atmosphärischem Drucke, und die anderen können höchstens die Gegenwart einer geringen Menge eines Körpers von grosser Flüchtigkeit darthun, im Einklange mit den Bemerkungen von REGNAULT über den Unterschied zwischen der statischen und dynamischen Methode zur Bestimmung der Elasticität der gesättigten Dämpfe (Mém. de l'ac. des sc. **26.** 341). Diese Wirkung wird um so mehr hervortreten, als sich der flüchtigere Körper immer vorzugsweise in dem Dampfe anzuhäufen strebt, wodurch die Homogenität des Systems gestört wird. Ein solches Factum würde aber nicht gegen den Vf. sprechen, da er schon bei seiner ersten Mittheilung auf die Gegenwart einer kleinen Menge von wasserfreiem Chloral und Wasser in dem Dampfe des eigentlichen Chloralhydrates hingewiesen hat. Die beobachteten Druckdifferenzen können sich zum Theil auch dadurch erklären, dass die nach der dynamischen Methode bestimmte Siedetemperatur höher ist als die, welche man durch die statische Methode erhält. Resultate dieser Art sind in Bezug auf vollkommen homogene und wohlbekannte Substanzen, z. B. Methylalkohol, von REGNAULT (a. a. O. 459) mitgetheilt. Die Beobachtungen von M. und E. liefern deshalb kein Argument gegen die Existenz des Chloralhydrates in dampfförmigem Zustande. Vf. hält deshalb alle die Schlussfolgerungen, die er aus seinen Beobachtungen abgeleitet hat, aufrecht und schreibt dem Chloralhydrate 8 Vol. Dampf zu. (C. r. **86.** 1021.)

H. Kopp, Zu A. NAUMANN's *Methode der Molecular gewichts-Bestimmung.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 689.)

3. Anorganische Chemie.

H. Gilm, Die *Flammenreaction der Borsäure als Vorlesungsversuch.* Um eine gleichmässig grün gefärbte Flamme zu erhalten, leitet man die Dämpfe des Borsäureäthers durch ein enges Glasrohr in ein nach Art eines Bunsen'schen Brenners darüber gestecktes weites, damit sie mit Luft gemischt verbrennen. (Ber. Chem. Ges. **11.** 712.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe,** Untersuchung über die *Einwirkung des Kupferzink-Paares auf alkalische Oxysalze.* Schluss von S. 290: Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und Ammoniumnitrat. (Ber. Chem. Ges. **11.** 717.)

4. Organische Chemie.

E. Duvillier, Ueber die *normale Methyloxybuttersäure* und deren Derivate. Nach den Beobachtungen, die Vf. über die normale Aethyloxybuttersäure gemacht hat (S. 131), war anzunehmen, dass man auf demselben Wege auch die normale Methyloxybuttersäure erhalten würde nach der Gleichung:

$$CH_3—CH_2—CH.Br—CO.OC_2H_5 + C_2H_5,ONa = CH_3—CH_2—CH.OCH_3—CO.OC_2H_5 + NaBr.$$

Man liess zu diesem Zwecke normales brombuttersaures Aethyl auf Natriummethylat in einer Lösung von Holzgeist einwirken u. vollendete die Reaction durch gelindes Erwärmen. Hierauf verjagte man den Holzgeist und behandelte mit Wasser, wobei sich eine aufschwimmende Flüssigkeitsschicht abschied, welche nach dem Trocknen zum grössten Theile

zwischen 150 und 155° überging. Das Destillat bildete eine leicht bewegliche, in Wasser kaum lösliche, in Holzgeist, Aether und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche, welche bei der Analyse Zahlen gab, die mit der obigen Formel nicht übereinstimmten, indem man im Mittel 55,38 statt 57,53 C erhielt. Jedenfalls hat der entstandene Aethyläther auf den Methylalkohol eingewirkt, wodurch eine entsprechende Menge Methyläther entstehen musste:

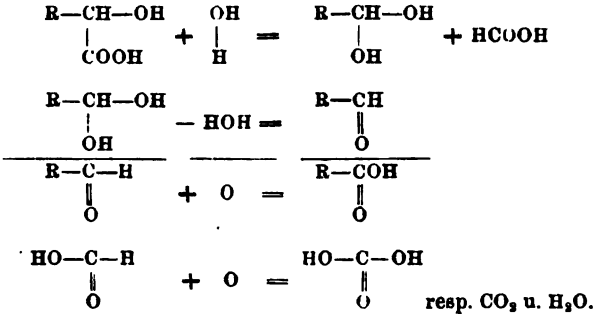
$CH_3—CH_2—CH.OCH_3—CO.OC_2H_5 + CH_3.OH = CH_3—CH_2—CH.OCH_3—CO.OCH_3 + C_2H_5.OH$.

Um aus dem Producte die freie Säure darzustellen, wurde es mit alkohol. Kali verseift, der Alkohol abgedampft, die Flüssigkeit genau durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirt, mit überschüssigem schwefelsauren Zink versetzt, zur Trockne gedampft und mit siedendem absoluten Alkohol behandelt, welcher das Kalium- und Zinksulphat ungelöst zurücklässt. Durch Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhielt man ein unkrystallisirbares Salz, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich war und alle Eigenschaften des äthyloxybuttersauren Zink (a. a. O.) besass. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Durch Abdestilliren des Aethers erhielt man eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von saurem Geschmacke und stark saurer Reaction, deren Zusammensetzung mit der Formel der normalen Methyloxybuttersäure, $CH_3—CH_2—CH.OCH_3—CO.OH$, stimmte. Hiernach ist der durch Einwirkung von normalem brombuttersauren Aethyl auf Natriummethylat erhaltene Körper jedenfalls ein Aether der Methyloxybuttersäure, und zwar kann er den Versuchsbedingungen nach nichts Anderes sein als methyloxybutters. Aethyl, welches eine gewisse Menge methyloxybuttersaures Methyl enthält; letzteres ist durch Einwirkung des Holzgeistes entstanden. Diese Zersetzung eines Aethers durch einen Alkohol steht nicht als vereinzelte Thatsache da, denn Friedel und Crafts haben eine solche bereits bei der Darstellung des Triäthylmonamylkieselsäureäthers (1864. 314, 538) beobachtet und durch Verallgemeinerung gezeigt, dass die Zersetzung eines Aethers durch einen Alkohol auf einer Massenwirkung beruht. Durch Behandlung der Methyloxybuttersäure mit kaustischem Baryt erhält man das unkrystallisirbare, in Alkohol und Wasser lösliche Barytsalz. Vermittels dieses Salzes konnten durch Wechselzersetzung mit löslichen Sulphaten verschiedene andere Methyloxybutyrate dargestellt werden. Diese sind alle in Wasser und Alkohol sehr löslich, unkrystallisirbar und den Aethyloxybutyraten sehr ähnlich. (C. r. **86**. 1026.)

Jos. Brand, Ueber einige *Salze und Abkömmlinge der Hydroxycaprylsäure*. (Vergl. Erlenmeyer und Sigel 1875. 466). Oenanthol wurde durch rasche Destillation von Ricinusöl dargestellt und durch Bindung an saures schwefligsaures Natron und Wiederabscheidung gereinigt. Das Product verwandelte sich durch Erwärmen mit wasserfreier Blausäure auf 25—30° in das Nitril: *Hydroxycaprylonitril*, aus welchem man nach den Angaben von Erlenmeyer und Sigel das Amid darstellte. Dieses bildet atlasglänzende schuppige Krystalle vom Schmelzp. 149—150°. 1 Thl. löst sich in 2083 Thl. Wasser von 16° und in 79 Thl. kochendem Wasser. Es ist identisch mit dem aus Hydroxycaprylsäureäthylester dargestellten. Endlich wurde das Nitril durch rauchende Salzsäure in Hydroxycaprylsäure umgewandelt und deren Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium-, Barium-, Strontium-, Zink-, Kobalt-, Nickel-, Silber-, Kupfer- und Bleisalz dargestellt.

Oxydation der Hydroxycaprylsäure. Ley und Popoff (Liebig's Ann. **174**. 61) bezeichnen die Hydroxyfettsäuren, je nachdem sie die Radicale CH_2OH, CHOH oder COH enthalten, als primäre, secundäre, tertiäre Hydroxysäuren. Für das Verhalten bei der Oxydation derjenigen secundären Hydroxysäuren, in welchen das Alkoholradical CH—OH direct an das Carboxyl COOH angelagert ist, sog. α-Hydroxysäuren, stellen sie als Regel auf, dass dieselben durch die Oxydationsmittel zwischen den beiden genannten Radicalen gespalten werden, indem neben Kohlensäure eine Fettsäure gebildet wird, welche um 1 Atom Kohlenstoff ärmer ist, als die α-Hydroxysäure. Markownikoff hatte 6 Jahre früher in seinem Werke „Materialien zur Frage der gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen 1869" dieselbe Oxydationsweise als Regel angenommen, nur war er der Meinung, dass die Oxydation der Hydroxysäure sich in zwei Phasen vollziehe. Er dachte sich, dass in erster Linie dem Radicale CHOH durch Sauerstoff die beiden Wasserstoffatome entzogen würden und eine Ketonsäure entstände, die dann erst in zweiter Linie durch Sauerstoff in Fettsäure und Kohlensäure verwandelt würde. Nachdem er (1875. 194) aber nun im Jahre 1875 die α-Hydroxybuttersäure auf ihre Oxydationsproducte untersucht hatte, glaubte er gezwungen zu sein, gegen sich selbst aufzutreten, weil er nicht, wie es die Regel verlangt, neben Kohlensäure nur Propionsäure, sondern ausser dieser ganz besonders viel Essigsäure bekommen, ja sogar die Bildung von Aethylaldehyd beobachtet hat. Markownikoff sagt: „Es ist vorläufig schwer zu erklären, wie die Essigsäure in diesem letzten Falle gebildet wird. Der erste Gedanke, dass ich mit einer Mischung von 2 Säuren, $CH_3CH_2CH(OH)CO_2H$ u. $CH_3CH(CH)CH_2CO_2H$, gearbeitet habe, ist kaum zuzulassen, da nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen Brom in Brombuttersäure in α-Stellung angenommen werden muss. Vielleicht oxydirt sich Propionsäure im Entstehungszustande grösstentheils sogleich zu Essigsäure." Erlenmeyer war

nun der Meinung, dass bei den Oxydationsversuchen der α-Hydroxysäuren die oxydirende Wirkung erst in zweiter Linie eintritt, nachdem die verdünnte Schwefelsäure, beziehungsweise Salpetersäure, wasserzuführend gewirkt hat. Nach seiner im Jahre 1867 gemachten Beobachtung wird die Gährungsmilchsäure (α-Hydroxypropionsäure) durch die Wasserbestandtheile, welche von der verdünnten Schwefelsäure abgegeben werden, in Aethylidenglykol und Ameisensäure gespalten, die erstere Verbindung wird dann weiter unter Wasserabspaltung in Anhydrid resp. Aethylaldehyd übergeführt. Diese Wirkungsweise der verdünnten Säuren nimmt Erlenmeyer als erste Phase der Reaction des Oxydationsmittels bei allen α-Hydroxysäuren an. Der gebildete Aldehyd und die Ameisensäure (welche ja ebenfalls eine Aldehydseite hat) werden dann erst durch den Sauerstoff des Oxydationsmittels folgenden Gleichungen gemäss in Hydroxylverbindungen verwandelt.



Um weitere Anhaltspunkte für die Erkenntniss der Vorgänge bei der Oxydation der Hydroxysäuren zu gewinnen, veranlasste Erlenmeyer den Vf., die Hydroxycaprylsäure in dieser Richtung zu studiren. In einem Apparate, der es gestattete, die entwickelte Kohlensäure zu bestimmen, wurde die Hydroxycaprylsäure mit saurem chroms. Kali und der nöthigen Menge Schwefelsäure oxydirt. Es geht aus diesen Versuchen einerseits hervor, dass in erster Linie Oenanthol gebildet und dass dieses dann erst zu Oenanthsäure oxydirt wird; andererseits zeigt sich aber auch, dass jedenfalls die Oenanthsäure zum Theil noch weiter oxydirt wird, indem wahrscheinlich eine niedere Fettsäure und eine zweibasische Säure entsteht. Nach den Erfahrungen, welche Erlenmeyer bei der Oxydation der Capronsäure gemacht hat, war es am wahrscheinlichsten, dass die Oenanthsäure nach folgender Gleichung zu Propionsäure und Bernsteinsäure oxydirt wird:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH + O_5 = CH_3CH_2COOHCOOHCOOHCH_2CH_2COOH + H_2O.$$

Es wurde deshalb eine grössere Menge Hydroxycaprylsäure mit so viel Oxydationsgemisch, dass gerade Oenanthsäure und Kohlensäure entstehen konnte, zusammengebracht, um zu sehen, ob auch unter diesen Verhältnissen schon ein Theil der Oenanthsäuremoleküle eher oxydirt würde, als die ganze Menge des gebildeten Oenanthols. Es ergab sich, dass in der That der Angriff der Oenanthsäure früher erfolgt, als alle Oenantholmoleküle in Oenanthsäure übergeführt sind. Um nun zu sehen, ob in der That neben der Bernsteinsäure nur Propionsäure entsteht, wurde vom Oenanthol selbst ausgegangen. Dasselbe wurde in verschiedenen Verhältnissen mit Chromsäuremischung längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es ergab sich, dass hierbei nicht, wie Tilley (Liebig's Ann. 67. 109) angiebt, Capronsäure entsteht, sondern dass die jedenfalls zunächst entstehende Oenanthsäure zu Bernsteinsäure und Propionsäure weiter oxydirt wird. Die bei dieser Reaction auftretende Kohlensäure rührt zum Theil daher, dass durch weitere Oxydation eine gewisse Menge der gebildeten Propionsäure in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt.

Reduction der Hydroxycaprylsäure mit Jodwasserstoff. Lautemann hat zuerst (1860. 400) und später Kekulé (1864. 664) die Milchsäure durch Jodwasserstoff in Propionsäure übergeführt. Man könnte deshalb voraussetzen, dass die Hydroxycaprylsäure in analoger Weise in Caprylsäure verwandelt werden könne. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. — Nach dem Mitgetheilten erweist sich die Hydroxycaprylsäure sowohl bezüglich ihrer Bildungsweise als auch ihrer Metamorphosen als vollkommenes Analogon der gewöhnlichen Milchsäure. (Ueb. die Salze u. Abkömml. der Hydroxycaprylsäure. München 1878.)

V. Meyer und **J. Züblin**, Ueber *Nitrosoverbindungen der Fettreihe.* II. Aus Methylacetessigäther und salpetriger Säure kann man drei verschiedene Körper erhalten: 1. *Nitrosomethylaceton*, $CH_3—CO—CH(NO)—CH_3$, entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in überschüssigem wässerigen Kali (ca. 3 Mol.) gelösten Methylacetessigäther. 2. *Nitrosopropionsäureäther*, $CH_3—CH(NO)—COOC_2H_5$, bildet sich aus Methylacetessigäther, der in 1 Mol. alkoholischem Kali gelöst und dann mit Wasser versetzt ist, und salpetriger Säure. 3. *Nitrosopropionsäure*, $CH_3—CH(NO)—COOH$, wird erhalten, wenn genau wie unter 2 ge-

arbeitet, aber die mit salpetriger Säure behandelte und dann alkalisch gemachte Lösung nicht sofort weiter behandelt, sondern zuvor einige Tage stehen gelassen wird. Vf. beschreibt diese Verbindungen, das aus Aethylacetessigäther entstehende Nitrosoäthylaceton, $CH_3—CO—CH(NO)—CH_2—CH_3$, und endlich das einfachste Glied der Reihe, das *Nitrosodimethylketon*, $CH_3—CO—CH_2(NO)$, welches aus Acetessigäther entsteht, genauer. (Ber. Chem. Ges. 11. 692.)

E. O. v. Lippmann, Ueber das *Vorkommen von Tricarballylsäure im Rübensafte.* (Ber. Chem. Ges. 11. 707.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer,** Ueber das *Aurin.* (Ber. Chem. Ges. 11. 708.)

A. G. Ekstrand, Ueber *Hydrochinonphtaleïn.* (Ber. Chem. Ges. 11. 713.)

F. Fittica, Ueber *Nitrobenzoësäuren.* In dieser Abhandl. giebt Vf. eine abschliessende Darstellung der Untersuchungen, über welche schon früher in verschiedenen vorläufigen Mittheilungen (1875. 357, 486; 1876. 565, 566; 1877. 321, 324, 758) berichtet wurde und durch welche er zu der Ueberzeugung gelangt ist, dass es mehr als drei Reihen Diderivate des Benzols giebt, mithin die Consequenzen der Kekulé'schen Benzolhypothese nicht vollgültig aufrecht zu erhalten sind. Er zeigt hier im Zusammenhang: 1. dass es Körper giebt (Benzolderivate), welche nach Art der Benzolabkömmlinge durch einfache Reactionen in einander übergeführt werden können, aber in eine der drei erwähnten Reihen nicht hineinpassen: eine Nitro-, eine Amidobenzoësäure und einen Nitrobenzaldehyd; 2. dass Nitrobenzoësäuren existiren, welche mit der erwähnten Säure und der gewöhnlichen Metanitrobenzoësäure zwar die resp. Schmelzpunkte gemein haben, aber sich durch andere physikalische Eigenschaften erheblich davon unterscheiden. Endlich beschreibt die Abhandlung die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung über die isomeren Azobenzoësäureäther, sowie moleculare Verbindungen von Nitrobenzoësäure mit Benzoësäure und Nitrobenzoësäure mit Amidobenzoësäure; Verbindungen, welche durch ihre Existenz einen nicht uninteressanten Beitrag zur Kenntniss der molecularen Complexe liefern dürften. Die in der Abhandlung beschriebenen Verbindungen sind folgende: Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127° (4. Nitrobenzoësäure), Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 136° (physikalisch [?] isomere vierte Nitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure aus der vierten Nitrobenzoësäure, Nitrobenzaldehyd der vierten Nitrobenzoësäure entsprechend, citronengelbe Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 142°, citronengelbe Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 128°, citronengelbe Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 135°. Untersuchungen über die isomeren Azobenzoësäuren und deren Aether. Benzoënitrobenzoësäure aus der vierten Nitrobenzoësäure und citronengelbe Benzoënitrobenzoësäure. Nitrobenzoëamidobenzoësäuren. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 184.)

H. Ost, Ueber *Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren und der Benzoësäure in Wasser.* Nach Kolbe (1860) bedarf 1 Thl. Salicylsäure 1087 Thle. Wasser von 0° zur Lösung, während jetzt allgemein als richtiges Löslichkeitsverhältniss bei 0° etwa 1:500, und bei Zimmertemperatur 1:300 betrachtet wird. Des Vfs. Versuche haben die Richtigkeit der Kolbe'schen Angaben bestätigt. Er fand 1:1050 bis 1:1100; bei Zimmertemperatur setzen Lösungen von 1:300 noch beträchtliche Mengen Krystalle ab; solche von 1:500 jedoch scheiden nach mehrtägigem Stehen bei +8 bis +10° nichts mehr ab. Für Benzoësäure wurde bei 0° das Verhältniss 1:640 (nach Kolbe 1:607), für Paraoxybenzoësäure 1:580 und für Oxybenzoësäure 1:265 gefunden. Um das richtige Löslichkeitsverhältniss zu finden, muss man hinreichend conc. Lösungen anwenden, aus denen beim Erkalten viel feste Substanz auskrystallisirt. Aus verdünnten Lösungen, z. B. aus solchen, welche 1 Thl. Säure, auf 400 Thle. Wasser enthalten, krystallisirt die Salicylsäure bei 0° nur äusserst langsam; sie hat, auch nachdem schon Krystallisation eingetreten ist, grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, so dass nach 14 Tagen der Gehalt der Lösung immer noch abnimmt. Lösungen von 1:600 und schwächere krystallisiren bei 0° überhaupt nicht mehr, dagegen ist bei heiss bereiteten Lösungen von 1:50 oder 1:100 schon nach 24stündigem Stehen in Eis die Salicylsäure soweit auskrystallisirt, dass nahezu das richtige Löslichkeitsverhältniss von etwa 1:1000 erreicht ist. Es macht sich also ein entschiedener Einfluss der Masse des ausgeschiedenen Körpers auf das gelöst Bleibende geltend. Aehnlich verhalten sich Paraoxy- und Oxybenzoësäure; auch diese krystallisiren um so rascher vollständig aus, je concentrirter die Lösungen sind; jedoch sind die Differenzen hier nicht so gross, wie bei der Salicylsäure; noch geringer sind sie bei der Benzoësäure. Andere Substanzen, z. B. chlorsaures Kali, salpetersaures Kali und Kochsalz krystallisiren auch bei Anwendung verdünnter Lösungen beim ruhigen Stehen rasch und vollständig aus; nur wenn die Krystallausscheidung eine sehr geringe ist, zeigen sich auch bei diesen anorganischen Salzen Spuren von Uebersättigung. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 228.)

E. v. Gerichten und **W. Rössler,** Ueber die Fittica'sche *Oxyparatoluylsäure.* (Ber. Chem. Ges. 11. 705.)

C. Wachendorff, Ueber *Urethan-Benzoësäure.* Wird dieselbe wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie Alkohol und Kohlensäure ab, unter Bildung von Carboxamidobenzoësäure und Urethanbenzoësäureäther. Vf. geht auf den Mechanismus dieser Spaltung näher ein und drückt dieselbe durch folgende Gleichung aus:

$$3(C_{10}H_{11}O_4N) = C_{15}H_{12}O_5N_2 + C_{12}H_{15}O_4N + C_2H_6O + CO_2$$

Urethanbenzoësäure — Carboxamidobenzoësäure — Urethanbenzoësäureäther — Alkohol — Kohlensäure

Wird die Urethanbenzoësäure mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt, so entsteht Amidobenzoësäure (Schmelzp. 172°) und Harnstoff:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2H\\OC_2H_5\end{cases} + NH_3 = CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2H\\NH_2\end{cases} + C_2H_6O$$

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_4.CO_2H\\NH_2\end{cases} + NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + NH_2.C_6H_4.CO_2H$$

Der Aethyläther der Urethanbenzoësäure giebt mit alkoholischem Ammoniak Harnstoff und Amidobenzoësäureäthyläther. Mit wässerigem Ammoniak ist die Spaltung die gleiche; der Aether aber wird zu einem Theile verseift und verwandelt sich zum anderen in *Urethanbenzamid.* — Die Einwirkung des Anilins auf Urethanbenzoësäureäthyläther ist im Princip der Wirkungsweise des Ammoniaks analog: an Stelle des Harnstoffes tritt Diphenylharnstoff auf. (Ber. Chem. Ges. **11**. 701.)

W. A. Tilden, Ueber *Terpin* u. *Terpinol.* Terpinol nennt List die Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Terpinhydrat entsteht. Ueber seine Zusammensetzung und Eigenschaften liegen widersprechende Angaben von Wiggers, List und Oppenheim vor. Des Vfs. Versuche führen ihn zu Schlüssen, welche von denen der genannten Chemiker abweichen, worauf Vf. einstweilen ohne nähere Mittheilungen hinweist. — *Krystallisirtes Terpin,* $C_{10}H_{20}O_2.OH_2$, wurde nach dem von Wiggers angegebenen Verfahren dargestellt. Eine Mischung von 1 Vol. Salpetersäure, 1 Vol. Methylalkohol und $2^1/_2$ Vol. rectificirtem Terpentinöl wurden zwei Tage lang stehen gelassen und dann nach Zusatz von etwas Methylalkohol in eine Schale gegossen. Terpin setzte sich allmälig in Krystallen ab. Terpene aus der Orangegruppe gaben keine Krystalle, doch erhielt man aus amerikanischem und französischem Terpentinöl das gleiche Product. — *Einwirkung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf Terpin.* Zu 53,5 g Terpin, welches mit 700—800 ccm. Wasser zum Sieden erhitzt wurde, setzte man 12 Tropfen Salzsäure und destillirte. Ein öliges Product, Terpinol, destillirte zwischen 205 und 215° unverändert über; es hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ und wahrscheinlich die Structur $C_{10}H_{18}{=}O{=}C_{10}H_{18}$. Es ist eine farblose, etwas klebrige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9274 bei 16° und wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Wird trocknes Chlorwasserstoffgas hindurch geleitet, so färbt es sich scharlachroth und geht zuletzt in eine Krystallmasse über, welche durch Pressen getrocknet und farblos erhalten werden kann. Dieser neue Körper hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}Cl_2$. Wird eine alkoholische Lösung von Terpinol mit Salpetersäure angesäuert und in einer Schale stehen gelassen, so setzen sich Krystalle von Terpin ab. Hieraus schliesst Vf., dass bei der Darstellung des Terpins nach dem gewöhnlichen Verfahren in einen gewissen Stadium der Reaction Terpinol entsteht. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) auf Terpin und nachherige Destillation im Dampfstrome wurde ein öliges Product erhalten, welches sich bei der Analyse als eine Mischung des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$ mit Terpinol erwies. Das Rohproduct wurde 2—3 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) gekocht und destillirt und lieferte eine Flüssigkeit, welche zwischen 176 und 178° siedete, das spec. Gew. 0,8526 bei 15° hatte und der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprach. Diese ist optisch inactiv, giebt mit Salzsäure keine krystallinische Verbindung und kein krystallisirtes Nitrosoproduct. Dagegen wurde ein Dibromid dargestellt. Vf. schlägt für diesen Kohlenwasserstoff den Namen *Terpinylen* vor. (Chem. N. **37**. 166.)

H. Brunner u. R. Brandenburg, Zur *Bildung des Naphtalins und des Methylvioletts.* Genauere Untersuchungen haben ergeben, dass die bei der Einwirkung von gleichen Molekülen Dimethylanilin und Brom entstehende Verbindung (vgl. S. 20) nicht das Tetrabromhydrat des Tetramethylrosanilins, sondern ein Monobromtetramethylrosanilin-Tribromhydrat, $C_{20}H_{14}Br(CH_3)_4N_3.3HBr$, ist. Das eine Molekül Bromwasserstoff wirkt also bei der Entstehung substituirend und die drei übrigen bilden das Bromhydrat. Wird bei der Darstellung dieses blauvioletten Farbstoffes nur kurze Zeit über 120° erhitzt, so entstehen Nebenproducte, unter denen Naphtalin nachgewiesen werden konnte. Dieses bildet sich nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + Br_4 = C_{10}H_8 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + 4HBr.$$

Als einzig directen Beweis für die gleichzeitige Entstehung des Anilins können die Vff. vorläufig nur anführen, dass gleichzeitig eine geringe Menge eines rothen in Wasser löslichen Farbstoffes erhalten wurde, der Seide genau wie Fuchsin färbte. Die Entstehung des Naphtalins aus Dimethylanilin zeigt auf eine moleculare Wanderung hin, wie sie Hofmann in seiner Arbeit über die Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Mole-

küle und über die Umwandlung des Anilins in Toluidin nachgewiesen hat. Mit dem Studium der anderen bei dieser Reaction entstehenden Producte sind die Vff. beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 697.)

J. Jobst, Zur Kenntniss der *gerbsauren Verbindungen des Chinins*. (Arch. Pharm. [3] **12**. 331.)

W. Ramsay und **J. J. Dobbie**, Ueber die *Zersetzungsproducte des Chinins*. (J. Chem. Soc. **33**. [1] 102; C.-Bl. 1878. 165)

7. Analytische Chemie.

Wilh. Köhler, *Annähernde Bestimmung des Metallgehaltes von Erzen durch Ermittelung ihres specifischen Gew.* Ist P das Gewicht eines Körpers, der aus resp. p_1 und p_2 Gewichtstheilen zweier verschiedenen Substanzen zusammengesetzt ist, S sein spec. Gewicht, s_1 und s_2 die spec. Gewichte seiner Bestandtheile, so gelten nach Lindauer folgende Formeln:

$$p_1 = \frac{Ps_1(S - s_2)}{S(s_1 - s_2)} \quad \text{und} \quad p_2 = \frac{Ps_2(s_1 - S)}{S(s_1 - s_2)}.$$

Es sei z. B. der Gehalt eines Erzes zu bestimmen, welches aus Bleiglanz und Kalkspath besteht. Angenommen man habe 50 g abgewogen und das spec. Gewicht des Gemenges zu 5,3 bestimmt, so ergiebt sich der Gehalt (spec. Gewicht des Bleiglanzes 7,5, des Kalkspathes 2,7) an Bleiglanz nach der Formel zu 37,81 g = 75,72 p. c. = 60 p. c. Pb. Wäre die Gangart des Erzes kein einfaches Mineral, sondern eine zusammengesetzte Gebirgsart (Granit, Schiefer, Dolomit oder Kalkfelsen etc.), so würde sich die Formel eben so anwenden lassen, wenn nur vorher das spec. Gewicht der Gangart bestimmt worden ist.

Alle Erzgemenge, die nur aus zwei Bestandtheilen, Erzen oder Erz- und Gangart, zusammengesetzt sind, lassen sich also ohne Weiteres ziemlich genau bestimmen. Anders wird es, wenn neben der Gangart zwei metallische Mineralien in dem Gemenge vorhanden sind. Soll in diesem Falle das Verfahren anwendbar bleiben, so muss zuvor das spec. Gew. des Gemenges dieser letzteren als unbestimmter Coëfficient in die Formel eingeführt werden, und es soll gezeigt werden, dass auch dann, wenn auch in geringerem Maasse, ein annähernd richtiges Resultat erhalten wird. Sind p_1 und p_2 die Mengen der Bestandtheile eines Körpers, s_1 und s_2 ihre spec. Gewichte, P das Gewicht des Körpers, so ist sein spec. Gewicht $S = \frac{s_1 s_2 P}{p_1 s_2 + p_2 s_1}$. Nehmen wir nun an, dass der Erzgehalt eines Minerales zu bestimmen sei, welches aus Kupferkies, Bleiglanz und Quarz besteht. Nach dem eben Gesagten muss nun zuvor das spec. Gewicht des Gemenges von Kupferkies und Bleiglanz bekannt sein und um dies nach der Formel zu berechnen, muss man die Gewichtsverhältnisse dieser beiden Substanzen abschätzen. In dieser Abschätzung liegt die Quelle des überhaupt möglichen Fehlers, obgleich demselben ziemlich enge Grenzen gesetst sind und er selten 5 p. c. erreicht. Ergäbe eine sorgfältige Betrachtung des Gemenges, dass Kupferkies und Bleiglanz in dem ungefähren Verhältniss 10 : 90 vorhanden sind, so bestimmt sich sein spec. Gewicht S unmittelbar aus der obigen Formel und wird darauf als s_1 entsprechend p_1 in die Hauptformel eingeführt. Man erhält so die Summe der in dem Gemenge enthaltenen metallurgischen Mineralien. Dass die auf diesem Wege erhaltenen Resultate einer nachherigen Berichtigung, resp. Bestätigung durch die Analyse bedürfen, braucht kaum bemerkt zu werden. Das Verfahren soll überhaupt nur dazu dienen, eine annähernd richtige Vorstellung von der Zusammensetzung der betreffenden Erze zu gewinnen, ohne eine umständliche und langwierige Analyse ausführen zu müssen. (B.- u. Hüttenm.-Z. **37**. 150.)

Fr. Kathreiner, Beitrag zur Kenntniss einiger *Gerbstoffbestimmungsmethoden*. Forts. von S. 344. (Pol. J. **228**. 53.)

Dragendorff, Materialien zu einer *chemischen Werthbestimmung der Flores Cinae*. (Arch. Pharm. [3] **12**. 300.)

v. Pieverling, Die *chemisch-analytische Methode im Dienste der Controle der Nahrungs- und Genussmittel* nach erweiterten Principien. Gutachten in sieben mit Motiven versehenen Sätzen der im Nov. v. J. in Berlin einberufenen Commission von Sachverständigen aus der Mitte des kaiserlichen Gesundheitsamtes vorgelegt. (Arch. Pharm. [3] **12**. 307.)

A. Scheurer-Kestner, Ueber die *Bestimmung des weinsauren Kalkes im rohen Weinsteine*. Der rohe Weinstein ist häufig mit weins. Kalk gemengt. Um das zweifach weins. Kali darin zu bestimmen, pflegt man die heisse Lösung des Salzes mit Alkalilauge zu titriren. Dieses Verfahren ist aber unsicher, da das Product nicht selten Substanzen saurer Natur enthält, welche auf Lackmus reagiren. Andererseits wird empfohlen das Calciumtartrat durch Fällung der salzsauren Lösung mittels Kali- oder Natronlauge zu bestimmen, doch giebt dieses Verfahren nur dann befriedigende Resultate, wenn kein Gyps zugegen ist. Der schwefelsaure Kalk nämlich setzt sich bekanntlich mit einer Lösung von neutralem

weins. Alkali in neutralen weins. Kalk um, während sich die Schwefelsäure mit dem Alkali verbindet. Deshalb muss in dem Momente, wo man die salzsaure Lösung des Weinsteines neutralisirt, der Niederschlag um diejenige Menge Calciumtartrat vermehrt werden, welche sich aus dem Gyps bildet. Andere Autoren haben vorgeschlagen, den Weinstein durch Glühen in kohlensaures Salz zu verwandeln, das kohlensaure Kali durch Wasser aus dem Glührückstande zu extrahiren, im Filtrate das Kali volumetrisch zu bestimmen und ebenso den Filterrückstand zu behandeln. Aber auch in diesem Falle erhält man bei Anwesenheit von Gyps fehlerhafte Resultate, denn derselbe setzt sich mit dem kohlensauren Kali während der Lösung um. Da nun die rohen Weinsteine sehr häufig gypshaltig sind, so bleibt nichts Anderes übrig, als den Werth derselben durch Bestimmung der Weinsäure festzustellen, indem man dieselbe an Kalk bindet. Man löst den Weinstein in Salzsäure, filtrirt, neutralisirt durch kaustisches Natron und fällt durch Chlorcalcium. Die Weinsäure wird hierbei vollständig an Kalk gebunden. Der Niederschlag wird gewaschen, geglüht u. daraus die Weinsäure berechnet. Wenn es thunlich ist, den Weinstein vorher acidimetrisch zu prüfen, so kann man aus beiden Resultaten die relativen Mengen des weins. Kalis und weins. Kalkes berechnen. Doch ist dies, wie oben erwähnt, nur dann möglich, wenn keine fremden Producte saurer Natur vorhanden sind. (C. r. **86**. 1024.)

8. Technische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *denitrirende Function des Gloverthurmes*. (Pol. J. **228**. 70.)

A. Kielmeyer, Das *Wasser in den Druckereien, Färbereien und Bleichereien*. (Pol. Journ. **228**. 80.)

L. Rinman, Ueber *Torfgas*. (B.- und Hüttenm.-Z. **37**. 153.)

E. Frankland und **L. T. Thorne**, Ueber die *Leuchtkraft des Benzols*, wenn es, in Dampfform mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen gemischt, verbrannt wird. (J. Chem. Soc. **33**. (1). 89; C.-Bl. 1878. 168.)

Ferd. Fischer, Ueber das *Brennen von Ziegeln im Ringofen*. Ziegelsteine sollen, abgesehen von einer passenden Form, eine gewisse Härte und Festigkeit zeigen, nicht verwittern, oft auch eine bestimmte Farbe haben. Der Fabrikant wünscht dies mit möglichst geringen Kosten zu erreichen, namentlich möglichst wenig Brennmaterial zu verwenden. Die Erfüllung dieser Forderungen ist abhängig von der Beschaffenheit des verwendeten Thones, der beim Brennen erreichten Temperatur und von der Zusammensetzung der im Ofen entwickelten Rauchgase.

Nach Besprechung des Einflusses der Bestandtheile des Thones auf die Beschaffenheit des daraus hergestellten Ziegelsteines berichtet der Vf. über Versuche an zwei sogen. Ringöfen. Die Temperatur stieg im ersten Ofen bis 1057°, im zweiten nur bis 969°. Die in beiden Oefen gebrannten Thone gehören der Kreideformation, und zwar der I. Thon dem Gault, der II. dem Hils an. Die bei 120° getrockneten Thone hatten folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	I.		II.	
	Gesammt	Unlöslich in H_2SO_4	Gesammt	Unlöslich in H_2SO_4
Kieselsäure (SiO_2)	54,01	18,81	59,91	37,17
Thonerde (Al_2O_3)	27,98	0,68	17,96	1,79
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	2,10	Spur	1,09	Spur
Kalk (CaO)	2,85	—	8,21	Spur
Magnesia (MgO)	0,65	—	0,41	—
Alkalien	0,68	—	0,41	—
Kohlensäure (CO_2)	1,94	—	6,02	—
Schwefelsäure (SO_3)	0,56	—	0,46	—
Wasser	9,03	—	5,64	—
	99,80	19,69	100,11	39,30

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung derselben:

Bestandtheile		I.	II.
Quarz		16,42	30,90
Feldspathartige Mineraltrümmer		3,27	8,40
Kohlensaures Calcium		4,45	14,10
Schwefels. Calcium		0,95	0,82
Thonsubstanz		74,91	46,78
Thonsubstanz	Kieselsäure	46,96	48,83
	Thonerde	36,42	34,81
	Eisenoxyd	2,80	2,37
	Magnesia	0,87	0,89
	Alkalien	0,91	0,89
	Wasser	12,04	12,21

In der Thonsubstanz des ersten Thones kommen demnach auf 1 Mol. Al_2O_3 2,22 SiO_2, in der des zweiten sogar 2,41; beide sind somit kieselsäurereicher als die Thonsubstanz der Kaoline, entsprechen dagegen den von Seger untersuchten Ziegelthonen. Der erste Thon ist sehr fest und erfordert besonders starke Maschinen, erträgt dafür aber auch ein rasches Brennen. Der zweite Thon erfordert beim Brennen ein langsameres Ansteigen der Temperatur; in gleicher Weise wie der erste gebrannt, giebt er ungemein viel Bruch, wohl in Folge seines wesentlich höheren Gehaltes an Kalk und Quarz. Das Verhalten der dem Ofen entnommenen Steine gegen Wasser und 2proc. Salzsäure zeigt, dass das Eisenoxyd vollständig, der Kalk aber wenigstens grösstentheils durch den Brennprocess unlöslich geworden sind; das durch Austreiben der Kohlensäure gebildete Calciumoxyd hatte demnach bereits mit der Kieselsäure und der Thonerde Verbindungen gebildet, die in verdünnter Salzsäure nur noch theilweise löslich waren. 100 Thle. Thon vor (a) und nach dem Brennen (b) gaben an die genannten Lösungsmittel ab:

		I.		II.	
		a	b	a	b
Wasser		1,42	0,41	1,49	0,31
Salzsäure	Thonerde (SiO_2-halt.	2,12	1,23	2,38	3,08
	Eisenoxyd	0,32	0	0,20	0
	Kalk	2,76	1,10	8,19	1,14
	Schwefelsäure	0,56	0,45	0,48	0,48
	Unlöslich	—	96,90	—	95,16
			99,68		99,86

Folgende Tabellen zeigen die Zusammensetzung der Rauchgase beider Oefen; die der 0,3 m unter dem Gewölbe abgesaugten Gase ist mit k, die der Gase von der Ofensoole mit l bezeichnet.

Ringofen I.

Ofentheil	Zeit Uhr	Min.	CO_2	CO	O	N	Bemerkungen
							24. Juli 1877
14	8	50	0,8	0	20,2	79,0	Vom Boden
5a	9	45	4,1	0	16,6	79,3	k
	10	0	7,5	0	12,9	79,6	l
		10	4,4	0	16,4	79,2	k
	11	0	9,1	0	11,4	79,5	l
		5	5,1	0	15,6	79,3	k
		10	11,7	0	8,7	79,6	l Bald nach dem Schüren
		18	6,0	0	14,6	79,4	k
		28	11,1	0	9,3	79,6	l Bald nach dem Schüren
		37	5,2	0	15,6	79,2	k
		45	9,6	0	10,9	79,5	l
5c	12	0	5,8	0	14,8	79,4	k

Ofentheil	Zeit		CO_2	CO	O	N	Bemerkungen
	Uhr	Min.					25. Juli 1877
2 i	1	50	1,1	0	19,9	79,0	k
		57	1,3	0	19,6	79,1	l
7b	2	15	3,0	0	17,9	79,1	k
		30	7,8	0	12,9	79,3	l
		36	3,4	0	17,6	79,0	k
		42	7,7	0	12,6	79,7	l
		48	3,4	0	17,3	79,3	k
	3	3	7,5	0	13,0	79,5	l
7d		12	8,3	0	12,3	79,4	l
		17	3,0	0	17,9	79,1	k
		22	7,8	0	12,8	79,4	l
		28	3,2	0	17,6	79,2	k
		33	10,0	0	10,2	79,8	l Gleich nach dem Schüren
		39	3,8	0	17,0	79,2	k
6 i		50	4,8	0	15,9	79,3	k
		57	11,8	0	8,4	79,8	l
	4	3	5,4	0	15,2	79,4	k
		12	11,8	0	8,2	80,0	l
		17	5,8	0	14,9	79,3	k
		23	11,2	0	9,2	79,6	l
		28	6,2	0	14,5	79,3	k
6k		37	3,2	0	17,7	79,1	k
		45	12,2	0	8,0	79,8	l
		52	6,0	0	14,8	79,2	k
		58	9,8	0	10,6	79,6	l
	5	5	4,8	0	16,1	79,1	k
		15	14,2	0,5	5,8	79,5	l Unmittelbar n. d. Schüren
		24	5,0	0	15,8	79,2	k
		31	10,2	0	10,1	79,7	l
		40	11,2	0	9,1	79,7	l

Ringofen II.

Ofentheil	Zeit		CO_2	CO	O	N	Bemerkungen
	Uhr	Min					29. Sept. 1877
9k	10	2	2,3	0	18,7	79,0	k
		10	7,3	0	13,8	78,9	l
		20	2,1	0	18,9	79,0	k
		25	4,8	0	16,1	79,1	l
		35	5,4	0	15,4	79,2	l
		44	2,4	0	18,6	79,0	k
		55	2,6	0	18,3	79,1	k
	11	1	7,0	0	13,8	79,2	l Geschürt
8a		35	10,7	0	10,0	79,3	l
		42	5,6	0	15,3	79,1	k
		48	7,6	0	13,5	78,9	l
		54	4,5	0	16,4	79,1	k
	12	0	7,6	0	13,2	79,2	l
		6	5,5	0	15,5	79,0	k
		12	7,0	0	13,9	79,1	l
		17	7,9	0	13,2	78,9	k Gleich nach d. Schüren
		24	8,2	0	12,7	79,1	l
		30	4,7	0	16,2	79,1	k
8f		39	4,3	0	16,7	79,0	k
		45	18,4	0	2,2	79,4	l Bald nach dem Schüren
		51	5,0	0	16,0	79,0	k
		59	6,2	0	14,6	79,2	l
	1	5	9,4	0	11,5	79,1	l Geschürt

Ofentheil	Zeit	CO_2	CO	O	N	Bemerkungen
	Uhr Min.					
	13	4,2	0	16,9	78,9	k
	19	6,8	0	14,4	78,8	l
8c	26	8,5	0	12,4	79,1	l
	32	4,8	0	16,3	78,9	k
	40	6,7	0	14,3	79,0	l
	46	6,2	0	14,7	79,1	l Geschürt
	52	10,6	0	10,2	79,2	l
	2 0	8,4	0	12,5	79,1	l
7h	14	7,7	0	13,3	79,0	k
	20	10,1	3,8	8,1	78,0	l Unmittelbar nach starkem Schüren der betr. Oeffnung
	46	3,2	0	17,8	79,0	k
	56	3,1	0	17,7	79,2	k

Zunächst ergiebt sich aus den Analysen, dass der Kohlensäuregehalt der vom Boden abgesaugten Gase wesentlich grösser ist als unter dem Gewölbe, sodann, dass Kohlenoxyd nur auftritt, wenn die Gase unmittelbar von den eingestreuten Kohlen entnommen werden. In der That sind die Bedingungen für eine vollständige Verbrennung ungemein günstig, da nicht nur die zu den Kohlen hinzutretende atmosphärische Luft stark vorgewärmt wird, sondern auch die Flammen durch heisse Steine hindurchstreichen, ehe sie zum Sammelkanale kommen. Da somit bei Ringöfen selbst vorübergehend kaum von reducirender Feuerung die Rede sein kann, wodurch die durch schwefelhaltige Kohlen veranlassten Missfärbungen beseitigt würden, so sind im Allgemeinen im Ringofen reinfarbige Verblendsteine schwieriger herzustellen als in anderen Oefen.

Im ersten Ofen werden 1000 Ziegelsteine mit 180 k westphälischer Grusskohle (I) gebrannt, im zweiten wird Kohlengruss (II) von Rhein-Elbe verwendet. Die beiden Kohlen hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
Wasser	3,07	2,89
Flüchtige Stoffe	12,60	14,19
Coakes	74,33	72,92

Die erste Kohle giebt eine fast sandige, die zweite eine ziemlich feste Coke. Bei 120° getrocknet, hatten beide Kohlen folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kohlenstoff	72,98	73,48
Wasserstoff	3,80	4,33
Schwefel	1,40	1,39
Sauerstoff (und Stickstoff)	11,53	14,00
Asche	10,29	6,80

(Polyt. Journ. **228.** 65.)

Untersuchungen über das Avogadro'sche Gesetz,

von

Ad. Würtz.

Vf. hat vor einiger Zeit (1877. 377. 504) eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, welche zeigen, dass das krystallisirte oxalsaure Kalium sein Krystallwasser in einer Atmosphäre von Chloralhydratdampf nicht abgiebt und dass sich dieses Salz in einer solchen Atmosphäre gerade so verhält, wie in einem künstlichen Gemenge von Luft und Wasserdampf. Dies wurde als ein Beweis dafür in Anspruch genommen, dass der Dampf des Chloralhydrates Wasserdampf enthält, welcher dieselbe Spannung besitzt, wie der Wasserdampf der künstlich bereiteten Atmosphäre.

Zur Bekräftigung dieser Schlussfolgerung hat Vf. nun zwei andere Versuchsreihen ausgeführt, über welche bereits S. 177 eine vorläufige Notiz gebracht wurde. Die ausführliche Mittheilung liegt jetzt vor und sie ergiebt die folgenden Resultate: 1. Trocknes Kaliumoxalat nimmt sowohl bei 100° als auch bei 79° in einer künstlichen feuchten Atmosphäre, in welcher die Spannung des Wasserdampfes grösser ist als die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Salzes, langsam sein Wasser wieder auf. 2. Das trockne Salz nimmt in einer Atmosphäre von Chloralhydratdampf, in welcher die Spannung des Wasserdampfes ebenso gross ist als in der künstlichen Atmosphäre (unter der Annahme, dass das Chloralhydrat in Anhydrid und Wasser zersetzt ist) ebenfalls sein Wasser langsam wieder auf.

Die eine Versuchsreihe wurde bei 100°, die zweite bei 79° ausgeführt, und alle schon früher beschriebenen Vorsichtsmaassregeln wurden auch hier wieder angewendet. Zu den Versuchen dienten zwei Hofmann'sche Röhren, welche nebeneinander aufgestellt und zugleich erhitzt wurden; die eine derselben enthielt den Dampf des Chloralhydrates unter einer bestimmten Spannung P, die andere ein Gemenge aus gleichen Volumen Luft und Wasserdampf, in welchem nach dem Princip von Troost jedes der constituirenden Elemente die Spannung $\frac{P}{2}$ besass. In diesen beiden gleichmässig feuchten Atmosphären absorbirte das trockne Kaliumoxalat in ganz gleicher Weise Wasser, wobei sich das Quecksilber allmälig in den Röhren erhob, ohne dass es indess die Höhe erreichte, welche der Dissociationsspannung des wasserhaltigen Salzes entspricht. Dies ist sehr begreiflich, denn ein Salz, welches bei 100° vollständig entwässert ist, kann bei derselben Temperatur sein Wasser nur schwierig wieder aufnehmen, wenn die Dampfspannung sich der Dissociationsspannung des wasserhaltigen Salzes nähert.

Folgendes sind die Einzelheiten der Versuche.

I. *Dauer des Versuches: 11 Stunden.*

	Feuchte Luft	Chloralhydratdampf
Höhe der Quecksilbersäule im Anfange	220,0 mm	218,0 mm
" " " am Ende	236,2	231,2
Differenz	16,2	13,2

II. *Dauer des Versuches: 33 Stunden.*

	Feuchte Luft	Chloralhydratdampf
Höhe der Quecksilbersäule im Anfange	168,0 mm	168,5 mm
" " " am Ende	205,3	203,0
Differenz	37,3	34,5.

Dieser Versuch ist besonders instructiv, denn er konnte eine lange Zeit hindurch fortgesetzt werden und wurde nicht eher beendigt, als bis die Absorption in der mit feuchter Luft gefüllten Röhre vollständig aufgehört hatte. (Vf. wurde hierbei durch Le Bel, Henninger und Dupré unterstützt, welche den Gang des Versuches während der Nacht beobachteten.)

Die Details dieses Versuches sind folgende:

Feuchte Luft bei 0,761 m und 23°	50,4 ccm	Chloralhydrat	0,371 g
Wasser	0,0384		

Man brachte in die erste Röhre die Luft und das Wasser, in die zweite Röhre das Chloralhydrat; hierauf wurde auf 100° erhitzt, und sobald der Stand des Quecksilbers constant geworden war, mass man die Höhe und beobachtete das Barometer.

	Röhre m. feuchter Luft	Röhre mit Chloralhydratdampf	Barometer
Quecksilberhöhe bei 100° (nicht corr.)	168 mm	168,5 mm	761 mm

Hierauf brachte man in jede Röhre ungefähr 2 g entwässertes Kaliumoxalat. Dasselbe war in Platinblechcylindern eingeschlossen und zuvor in der früher (1877. 504) angegebenen Weise in der Barometerleere von Luft völlig befreit worden. Die Cylinder wurden 10 Minuten lang in dem warmen Quecksilber verweilen gelassen, damit man sich überzeugt halten konnte, dass sie auch die Temperatur von 100° angenommen hatten. Hiernach schob man sie in die Röhren hinauf und zwar in eine gewisse Entfernung über dem Niveau des Quecksilbers. Man darf diese Vorsichtsmaassregel nicht vernachlässigen; denn, wenn die Cylinder eine niedrigere Temperatur haben als der Dampf, so muss sich dieser condensiren und das Quecksilber steigt in Folge dessen im ersten Momente ziemlich rasch empor.

Bei der ersten Röhre war dieser Fall eingetreten; das rasche Steigen aber wurde dann später durch ein entsprechend langsameres compensirt. Folgende Tabelle zeigt das allmälige Aufsteigen des Quecksilbers:

		Röhre mit feuchter Luft	Röhre mit Chloralhydrat	Barometer
12 Uhr	Mittags	172 mm	166 mm	761 mm
1	Nachmittags	188	175	„
2	„	189,5	178	„
3	„	190,5	180	„
4	„	191,5	181,7	759,3
5	„	192,5	183	759
6	„	193,0	184,5	758,6
7	„	194	185,8	„
8. 30	„	195	187,5	758,7
10. 30	„	195,5	189,0	758,5
12. 30	„	196,0	190,0	757,3
2. 30	Morgens	196,2	191,0	756,9
4. 30	„	196,6	192,0	756,6
6. 30	„	197,0	193,0	757,1
8. 30	„	196,0	193,0	755,7
10. 30	„	197	194,0	755,8
1	Nachmittags	196,5	193,5	754
4	„	195,5	193	752
9	„	196,5	194,2	752,2

Während der Dauer dieses Versuches war das Barometer um 8,8 mm gesunken. Man muss deshalb zu den am Schlusse des Versuches beobachteten Quecksilberhöhen 8,8 mm addiren und erhält dann die oben angegebenen Resultate, welche zeigen, dass das Quecksilber in der Röhre mit feuchter Luft um 37,3 und in der mit Chloralhydrat um 34,5 mm gestiegen ist. Die Differenz beträgt 2,8 mm, ist also sehr unbedeutend. *

Vf. hat zur Vergleichung noch eine andere Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher er statt der künstlichen Atmosphäre aus Luft und Wasserdampf eine solche aus Chloroform- und Wasserdampf anwandte, in welcher ersterer dasselbe Volum einnahm wie letzterer. Folgendes sind die Resultate:

III. *Dauer des Versuches: 9 Stunden 45 Minuten.*

Chloroform	0,2398 g	Chloralhydrat. .	0,318 g
Wasser	0,0361		

* Sie kann durch den Umstand bewirkt sein, dass das Chloral nicht ganz ohne Einwirkung auf das Kaliumoxalat ist. Als man Kaliumoxalat in einer Atmosphäre von wasserfreiem Chloral erhitzte, blieb nach dem Abkühlen eine kleine Gasblase in der Barometerleere.

	Röhre mit feuchtem Chloroform	Röhre mit Chloralhydrat	Barometer
Zu Anfang des Versuches	198,7 mm	193,5 mm	760,0 mm
Am Ende des Versuches	220,4*	214,8	759,6
Differenz	21,7	21,3	

Hier also ist die Absorption in beiden Röhren fast genau gleich.

Ein anderer Versuch wurde bei 79° ausgeführt, wobei übrigens in der ganz gleichen Weise verfahren wurde. Folgendes sind die Details desselben.

IV. *Dauer des Versuches: 7 Stunden 10 Minuten.*

Chloroform . . .	0,0629 g	Chloralhydrat	0,094 g
Wasser	0,0093		

	Röhre mit feuchtem Chloroform	Röhre mit Chloralhydrat	Barometer
Vor dem Einbringen des Salzes	502 mm	496 mm	771,3 mm
Nach dem Einbringen d. Salzes 9 Uhr 40 Min.	503	502	„
9 „ 50 „	514,5	508	„
10 „	519	511	„
10 „ 30 „	525	516	„
10 „ 55 „	527	515	„
11 „	528	517	„
11 „ 15 „	529	517	„
11 „ 30 „	530	517	„
12 „	531	518,5	„
12 „ 30 „	531	519	„
1 „	542	520	„
1 „ 30 „	532,1	521	„
2 „	533	522	„
2 „ 30 „	533,7	522,1	„
3 „	534	523	„
3 „ 30 „	534	523	„
4 „	534	523	„
4 „ 30 „	534	523,1	„
5 „	534	523,1	772,7

Das Barometer ist während des Versuches um 1,4 mm gestiegen; man muss also diese Zahl von den Schlussbeobachtungen abziehen und erhält dadurch folgendes Endresultat:

	Röhre mit feuchtem Chloroform	Röhre mit Chloralhydrat
Am Ende des Versuches	532,6 mm	521,7 mm
Zu Anfang des Versuches	502	496
Differenz	30,6	25,7.

Das Quecksilber ist also in der Chloroformröhre um 30,6 und in der Chloralhydratröhre um 25,7 mm gestiegen. Auch hier ist die Differenz nicht sehr bedeutend und kann durch den oben genannten Umstand veranlasst sein. Man wolle übrigens nicht vergessen, dass, wenn der Chloralhydratdampf bei 79° gar nicht oder nur wenig dissociirt wäre, das Quecksilber gar nicht oder kaum merklich in der betreffenden Röhre hätte steigen können.

Endlich wurde noch ein letzter Versuch unter denselben Bedingungen ausgeführt; doch liess man dabei die eine Röhre weg, indem es nur darauf ankam, in Gegenwart mehrerer Chemiker die Thatsache der Absorption des Wasserdampfes aus einer Chloralhydratdampf-Atmosphäre durch trocknes Kaliumoxalat zu demonstriren. Bei diesem Versuche, welcher 6 Stunden dauerte, hatte sich das Quecksilber um 20 mm erhoben.

*Nach Addition der barometrischen Differenz.

Vf. fügt schliesslich hinzu, dass er auch die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Kaliumoxalates bei 79° bestimmt hat. Der Versuch wurde 31 Stunden 15 Minuten lang fortgesetzt und ergab nach Anbringung aller Correctionen 37 mm. Troost hat 53 mm erhalten.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das trockne Kaliumoxalat in einer Atmosphäre von Chloralhydrat fast ganz ebenso sein Krystallwasser wieder aufnimmt wie in feuchter Luft, in der die Spannung des Wasserdampfes so gross ist wie in jener. Vf. betrachtet dies als einen vollgültigen Beweis dafür, dass der Chloralhydratdampf in der That dissociirt ist. (C. r. 86. 1170.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Geschichte der Thermometer. Es scheint jetzt festzustehen, dass Galilei der erste Erfinder des Thermometers war, und zwar 1596. Dieses Thermometer war nach Mittheilung von P. G. Tait (Handbuch, enthaltend Aufsätze über die exacten Wissenschaften und ihre Anwendungen. [London 1876.] Deutsche Ausgabe von Rudolf Biedermann, S. 162) ein Luftthermometer und bestand aus einer Kugel mit einer Röhre, die in eine Flüssigkeit tauchte. Es wurde zuerst benutzt, die Temperatur eines Kranken zu bestimmen, der zu diesem Zwecke die Kugel in den Mund nahm. Aehnlich war das später zu gleichem Zwecke verwendete Thermometer von Sagredo. Thermometer mit einer in Glas eingeschmolzenen Flüssigkeit wurden zuerst unter der Leitung Rinieri's (gestorb. 1647) von Giuseppe Moriani, einem geschickten Glasbläser, ausgeführt Im J. 1829 wurden einige dieser Thermometer von Antinori aufgefunden und mit anderen Thermometern verglichen, so dass man jetzt die veröffentlichten Beobachtungen von Rinieri deuten kann. Die Florentiner Akademie fand mit diesen Thermometern u. A., dass das Schmelzen des Eises immer bei derselben Temperatur stattfinde. Newton (Philosophical Transactions für 1701) schlug das Schmelzen des Eises und das Sieden des Wassers als Normaltemperaturen vor. Im J. 1714 lieferte dann Fahrenheit in Danzig das erste Thermometer mit gleichförmiger Theilung. (Pol. J. 227. 412.)

Verhalten des Wismuths bei seinem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand, von Marx. Das Wismuth, welches sich durch seine leichte Krystallisirbarkeit und sein blättriges Gefüge auszeichnet und wahrscheinlich auch dadurch zu einem so wirksamen thermoelektrischen Erreger wird, besitzt nämlich, nach einer Beobachtung des Vfs. in einem hohen Grade die Eigenschaft, während des Erstarrens oder Krystallisirens einen grösseren Raum als im flüssigen Zustande einzunehmen und mit einer grossen Gewalt sich auszudehnen. Es behält diese Eigenschaft selbst in Verbindung mit anderen Metallen bei und theilt sie verschiedenen Legirungen, z. B. dem sog. Rose'schen leichtflüssigen Metallgemische (aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Blei u. 1 Thl. Zinn bestehend) in einem höheren oder geringeren Grade, unter eigenthümlichen, für jede Art der Zusammensetzung bestimmten Modificationen mit. In dieser Beziehung ist dieses Metall sonach gewissermaassen dem Wasser ähnlich, welches bekanntlich bei ca. 4° C. seine grösste Dichtigkeit erlangt und von da aufwärts wie abwärts sich ausdehnt. Diese auffallende Erscheinung des Wismuthes kann man durch verschiedene leicht anzustellende belehrende Vorlesungsversuche constatiren. Taucht man z. B. eine lange, ca. 5 mm weite und etwas dickwandige Glasröhre in einen Tiegel, worin Wismuth oder die Rose'sche Metalllegirung in dünnem Flusse sich befindet, und saugt dann mit dem Munde oder besser mit einer kleinen Saugspritze einen Metallfaden, der leicht bis zu $^1/_4$ m Länge erzeugt werden kann, auf, so sieht man die Glasröhre wenige Minuten, nachdem man sie flach auf den Tisch hingelegt oder in die Luft gehalten hat, nicht selten mit einem Knall zerspringen und zwar so der Länge nach, dass sich lange und parallele Glasfäden, wie sie nicht wohl auf anderen Wegen zu erlangen sein möchten, abtrennen, so dass augenscheinlich die ausdehnende Kraft gleichförmig und senkrecht auf die Längenrichtung der Röhre wirkt. (Pol. Notizbl. 33 44.)

Fermentprocesse unter dem Einflusse von Gasen, von O. Nasse. Durch eiskalte Mischungen von Rohrzuckerlösung und Invertin (dem invertirenden Fermente der Hefe), die sich in Kolben befanden, wurden verschiedene Gase geleitet, bis man annehmen konnte, dass die Gefässe nunmehr nur mit dem betreffenden Gase gefüllt waren, alsdann gelinde erwärmt und nach $1^1/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt. Die in den verschiedenen Kolben gebildete Menge Invertzucker wurde quantitativ bestimmt. Es fanden sich gebildet 20 mg in der Kohlensäure, 8 im Wasserstoffe, 7 im offen gebliebenen Kolben, 0 im Sauerstoff, 0 im Kohlenoxyd. Sauerstoff und Kohlenoxyd hemmen sonach die Fermentwirkung vollständig, jedoch genügen kleine Beimischungen von Kohlensäure zu diesen Gasen, um die Wirkung hervortreten zu lassen. — In sehr viel geringerem Grade gilt dieses für das Speichelferment, nur Kohlensäure beschleunigt die Umsetzung und auch nur in geringem

Grade. — Vf. wandte nun diese Erfahrung auf den Vorgang des Absterbens der Muskeln an. Durch in Kochsalzlösung suspendirte Muskelpartieen wurde Kohlensäure resp. atmosphärische Luft geleitet, der Gehalt an Glykogen und Muskelzucker vergleichend bestimmt. Es ergab sich dabei folgendes Resultat: Reine Kohlensäure beschleunigte Anfangs die Zuckerbildung und den Zuckerverbrauch und zwar jene mehr als diese; verzögert aber im weiteren Verlaufe beide Vorgänge und zwar den Zuckerverbrauch mehr als die Zuckerbildung. — Für die peripherischen Nerven überzeugte sich Vf. von der Richtigkeit der Angaben von Ranke, dass Kohlensäure die Erregbarkeit derselben ohne vorhergehende Erhöhung herabsetzt, jedoch für lange Zeit nicht vollkommen vernichtet. Dieselbe steigt zu ihrer früheren Höhe an, wenn die Kohlensäure durch ein anderes indifferentes Gas verdrängt wird. Dagegen schliesst sich die Wirkung der Kohlensäure auf die Nervencentren in ihrem Anfangsstadium der Wirkung auf die Fermente an, auch hier haben wir zuerst eine Erhöhung der Erregbarkeit, die erst später von einer Herabsetzung gefolgt ist (Pflüger's Arch. 15. 471; Med. C.-Bl. 16. 185.)

Xanthoxyloïn, von O. Witte. So nennt Vf. einen harzähnlichen Bitterstoff aus Xanthoxylum fraxineum Willd. von der Formel $C_{14}H_{14}O_4$, dessen Schmelzp. 131—131,5° ist. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich derselbe theilweise unter Ausstossung übelriechender Dämpfe und verbrennt schliesslich mit leuchtender, stark russender Flamme. Er löst sich in 12 Thln. kalten und 7 Thln. heissen 95 proc. Alkohols, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Essigäther, unlöslich in Wasser. (Arch. Pharm. [3] 12. 283.)

Pilocarpin und seine Salze, von Gerrard. Vf. hat eine ganze Reihe von Salzen des Pilocarpins dargestellt. Besonders gut gelingt die Herstellung von reinem salpeters. Pilocarpin, weil dieses in kaltem Alkohol kaum, ziemlich leicht aber in kochendem löslich ist, aus welchem es sich beim Erkalten in weissen tafelförmigen Krystallen abscheidet. Deren wässerige, mit Aetzkali alkalisch gemachte Lösung giebt beim Schütteln mit Chloroform an dieses reines Pilocarpin ab, welches beim Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt. Aus ihm stellt man durch Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure die betreffenden Salze dar, von denen die drei ersten zerfliesslich sind, die anderen sehr gut ausgeprägte Individuen bilden. Die Mehrzahl der Salze ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, aber nicht in Schwefelkohlenstoff löslich; beim Phosphat erstreckt sich die Unlöslichkeit auch auf Aether, Chloroform und Benzol. (Arch. Pharm. [3] 12. 284.)

Technische Notizen.

Carburirung von Wassergas, nach H. Stacey. Wassergas wird mit Steinkohlengas und Kohlenwasserstoffdämpfen gemischt, durch heisse Röhren geleitet. (Amer. Pat. 183719 v. 24. Oct. 1876; Ber. Chem. Ges. 11. 422.)

Darstellung von Kalium- und Natriumsulphat, von J. Hargreaves. Verbesserung des Verfahrens zur Umwandlung der Chloride in Sulphate durch Einwirkung von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf. (Engl. Pat. No. 818 v. 28. Febr. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 480.)

Verfahren zur Darstellung von Mehlpräparaten, welche Dextrin u. Traubenzucker enthalten, von Frerichs, Boie und Stromfeldt. Die Umwandlung des Stärkemehles in Dextrin geschieht in der Art, dass 100 kg Mehl mit 40 l Wasser, welches 0,5 bis 1 p. c. einer starken Säure enthält, bei gewöhnlicher Temperatur verknetet werden. Die Masse wird in Fäden gepresst, welche mehrere Male durch einen auf 70—100° erwärmten langen Ofenraum geführt werden. Das getrocknete Material kommt in Trommeln, die sich in einem Oelbade befinden, welches durch überhitzten Dampf auf 110—145° erwärmt wird. Nach 10—15 Stunden ist die Dextrinirung vollendet. Um auch noch Traubenzucker in das Präparat zu bringen, werden 100 kg Mehl mit 40 l eines sehr dünnen Malzauszuges (6—8 kg zerquetschtes Malz auf 40 l Wasser) bei 50—60° verknetet. Nach kurzer Zeit ist die Stärke in Dextrin u. Traubenzucker umgewandelt. Der dünnflüssige Teig wird nochmals mit 50—75 kg Mehl verknetet, dessen Stärke ebenfalls noch umgewandelt wird. Das die Knetmaschine umgebende Oelbad wird dann auf 100—110° erwärmt, um die Diastase zu zerstören. (D. P. 422 v. 8. Sept. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 682.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 28. **Chemisches** 10. Juli 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Chemische Versuche über die Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Salet, Ueber die *Dampfdichte des Schwefelammoniums.* Um zu entscheiden, ob Mischungen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei 80° eine Contraction erleiden oder nicht, benutzte Verf. einen aus zwei verticalen graduirten Röhren bestehenden Apparat, welche in ein Wasserbad tauchten u. an ihrem oberen Ende durch einen Glashahn in Verbindung standen. Durch eine besondere Vorrichtung war es möglich, Quecksilber und abgemessene Mengen Gas einzuführen und dabei den Druck durch Hebung oder Senkung zweier beweglichen Reservoire beliebig zu variiren. Besondere Vorsichtsmaassregeln verhüteten den Eintritt von Luft. Das Wasser des Bades wurde durch Dampf erhitzt und der ganz darin untergetauchte Glashahn war mit geschmolzenem Kautschuk eingerieben. Man maass zuvor die beiden Gasmengen getrennt bei einem dem Luftdrucke möglichst nahe kommenden Drucke und öffnete dann den Hahn. Gewöhnlich sank hiernach das Quecksilber in der einen Röhre um einen Bruchtheil eines Millimeters und stieg in der anderen, worauf sich beide alsbald ausglichen. Nachdem man das Volum abgelesen, trieb man das Gas aus der einen Röhre vollständig in die andere und wiederholte dann die Operation in umgekehrtem Sinne. Hierbei trat niemals eine Aenderung des Volums ein. (C. r. **86**. 1080.)

D. Tommasi, *Einwirkung von Platinschwamm, Kohlenpulver etc. auf Gasgemenge.* Die hierdurch hervorgebrachten Verbindungswirkungen lassen sich nicht dadurch erklären, dass die Gase sich in diesen Körpern in stark condensirtem Zustande befänden. Einzelne Beispiele lehren und es ist auch allgemein anzunehmen, dass zu Flüssigkeiten condensirte Gase eher weniger leicht auf einander einwirken. Die Wirkung fein vertheilter Körper ist aber darauf zurückzuführen, dass jene Condensation mit Freiwerden von Wärme verbunden ist, welche letztere den Verbindungsvorgang einleitet, und dieser ist wieder eine weitere Quelle von Wärmeentwickelung. Ein Gas, welches mit zwei anderen unter dem Einflusse von Platinschwamm Verbindungen bilden kann, verbindet sich vorzugsweise mit demjenigen, welches einen grösseren Absorptionscoëfficienten für Platin hat, also bei seiner Verdichtung mehr Wärme frei werden lässt. Letzterer ist z. B. für Wasserstoff = 1,75, für Sauerstoff = 9,35, für Kohlenoxyd = 9,42, für schweflige Säure = 65,00, und so ist zu erwarten, dass in Gemischen der beiden ersteren mit schwefliger Säure oder mit Kohlenoxyd vorzugsweise nicht der Wasserstoff, sondern diese beiden letzteren Gase oxydirt wurden, wie es für Kohlenoxyd in der That nachgewiesen ist. Die sogen. katalytischen Wirkungen fein vertheilter Körper sind im Allgemeinen auf gleichzeitig auftretende Wärmewirkungen zurückzuführen und müssen in diesen letzteren ihre Erklärung finden. (Ber. Chem. Ges. **11**. 811.)

3. Anorganische Chemie.

A. Descamps, Ueber die *Darstellung metallischer Arsenide.* Vf. versuchte solche Verbindungen durch Reduction von arsenigs. und arsens. Metallsalzen durch Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Leuchtgas herzustellen, jedoch ohne befriedigenden Erfolg. Besser gelang

die Reduction durch Schmelzen mit überschüssigem Cyankalium. Ferner wurde der Weg der directen Darstellung gewählt durch Erhitzen des Metalles mit Arsen im Wasserstoffstrome oder unter einer Decke von Borsäure, und endlich gelang die Darstellung für Kupfer, Gold und Silber, indem man metallisches Arsen mit den gelösten Sulphaten dieser Metalle längere Zeit in Berührung liess. Vf. beschreibt die Arsenverbindungen folgender Metalle: Silber, Gold, Kupfer, Blei, Nickel, Cadmium, Zink, Eisen, Wismuth, Zinn und Antimon. (C. r. **86**. 1022. 1065.)

Fr. Jones, Ueber die *Einwirkung von Reductionsmitteln auf übermangansaures Kalium*. (J. Chem. Soc. **33**. (1) 95; C.-Bl. 1878. 163.)

Sp. Pickering, Ueber die *Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer*. (J. Chem. Soc **33**. (1) 112; C.-Bl. 1878. 163.)

4. Organische Chemie.

O. Wallach und **O. Bischof**, Ueber *Monochloracetylen*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 751.)

W. Staedel, Ueber *Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 746.)

E. Paternò, Ueber einige *Abkömmlinge des Tetrachloräthers*. Vf. bemerkt mit Bezug auf die Mittheilung von Busch (S. 306), dass sowohl die Verbindung $CCl_3 = CCl-O-C_2H_5$ als auch das Bromadditionsproduct schon im Jahre 1872 von ihm und Pisati dargestellt worden sind (Ber. Chem. Ges. **5**. 1054). Ferner erwähnt er, dass er 1869 einen Hexachloräther, wahrscheinlich $CHCl_2-CCl_2-O-CH_2-CHCl_2$, und einen Tetrachlortetrabromäther, $C_4H_2Br_4Cl_4O$, und in Gemeinschaft mit Oglialoro durch Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf Trichloräthylen eine Verbindung von der Formel $CCl_2 = CH-O-C_2H_5$ oder $CHCl = CCl-OC_2H_5$ beschrieben hat. (Ber. Chem. Ges. **11**. 750.)

E. Demarçay, Ueber einige *Derivate des Isobutylacetylessigesters*. In einer vorläufigen Notiz (1877. 419) hat Vf. gezeigt, dass man mit Hülfe des Acetylessigesters eine Reihe von Verbindungen erhalten kann, welche den Formeln $3C_nH_{2n-4}O_2 + H_2O$ und $3C_nH_{2n-4}O_3 + H_2O$ entsprechen. Die Methode ihrer Darstellung besteht darin, dass man die Bromderivate der substituirten Acetylessigester (Methyl-, Aethyl-, Isopropylacetylessigester) mit alkohol. Kali zersetzt. Vf. hat diese Versuche jetzt auch auf den Isobutylacetylessigester ausgedehnt und die näheren Umstände, sowie die secundären Reactionen bestimmt, welche die Entstehung dieser Körper bedingen, resp. begleiten. Die dabei auftretenden zahlreichen Producte sind auf einige bestimmte Reactionen zurückzuführen. Die Darstellung des Monobromisobutylacetylessigesters im Zustande völliger Reinheit ist schwierig. Beim Bromiren entzieht sich ein Theil des Aethers der Einwirkung, während ein anderer höher bromirt wird. Folgende Producte wurden erhalten: 1. Ein bei 145° siedender Körper von der Zusammensetzung eines Isobutylacetons, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH=(CH_3)_2$, dessen Bildung auf die Einwirkung des Kalis auf eine gewisse Quantität Isobutylacetylessigesters, der dem Bromiren entgangen war, zurückzuführen ist. Zugleich spaltet sich ein anderer Theil desselben Esters unter dem Einflusse des Kalis, indem Essigsäure und Capronsäure entstehen. Beide Reactionen sind bekannt und von Wislicenus genauer untersucht. Deshalb hat sich Vf. mit einer weiteren Untersuchung nach dieser Richtung hin nicht befasst. 2. *Heptinsäure* (ac. heptique), $3C_7H_{10}O_3 + H_2O$, und eine flüssige, mit Wasserdampf flüchtige Säure, welche die Zusammensetzung einer methylirten und isobutylirten Glycerinsäure

$$CO_2H-C(CH_3-CH=[CH_3]_2)OH-CHOH-CH_3$$

besitzt. Die Bildung dieser beiden Säuren ist correlativ, denn die Entstehung der Heptinsäure bedingt die Abscheidung von 4 Atomen Wasserstoff, die der Isobutylmethylglycerinsäure die Absorption von 2 Atomen Wasserstoff. Die Reaction findet deshalb nach folgenden beiden Gleichungen statt:

$$CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)Br-CO-CH_3 + 2H_2O = C_2H_6O + HBr + CO_2 + 4H + C_7H_{10}O_2.$$

$$2CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)Br-CO-CH_3 + 4H + 4H_2O = 2C_2H_6O + 2HBr + 2CO_2H-C(C_4H_9)OH-CH.OH-CH_3.$$

3. Man erhält endlich bei dieser Reaction *Oxyheptinsäure*, $3C_7H_{10}O_3 + H_2O$, jedoch um so weniger, je mehr die Bromirung des Isobutylacetylessigesters vorgeschritten ist; ferner Glykolsäure und eine kleine Menge brauner syrupartiger Säuren, welche nicht genauer untersucht wurden. Die Oxyheptinsäure (ac. oxyheptique) entsteht aus demjenigen Antheile des Isobutylacetylessigesters, welcher zweifach bromirt worden ist. Ihre Bildung erklärt sich durch eine ganz ähnliche Reaction wie die Entstehung der Heptinsäure:

$$CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)Br-CO-CH_2Br + 3H_2O = 4H + C_2H_6O + CO_2 + 2HBr + C_7H_{10}O_3,$$

und zu gleicher Zeit

$$CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)Br-CO-CH_2Br + 2H + 2H_2O = 2HBr + C_2H_6O + CO_2H-C(C_4H_9)OH-CH.OH-CH.$$

Vielleicht entsteht zu gleicher Zeit auch Isobutylerythrinsäure

$$CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)Br-CO-CH_2Br + 2H + 3H_2O = 2HBr + C_2H_6O + CO_2H-C(C_4H_9)OH-CH.OH-CH_2OH,$$

doch sind, um letzteres festzustellen, noch neue Untersuchungen nöthig. Die Glykolsäure entsteht aus einem Antheile des Isobutylacetylessigesters, dessen Bromirung unvollkommen erfolgt ist. Die correlative Entstehung dieser Säure mit der Capronsäure ist durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)H-CO-CH_2Br + 3H_2O = HBr + C_2H_6O + C_6H_{12}O_2 + CO_2H-CH_2OH.$$

Die Bildung der Glykolsäure ist insofern von Interesse, als sie zeigt, dass, wenn die Bromirung gut verläuft, das Product $CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)Br-CO-CH_2$, und wenn sie schlecht verläuft, das Product $CO_2C_2H_5-C(C_4H_9)H-CO-CH_2Br$ entsteht. Diese Thatsache stimmt mit der Beobachtung des Vfs. überein, dass nur die monosubstituirten Acetylessigester zu Gliedern der Reihe $C_nH_{2n-4}O_3$ führen; dennndie disubstituirten Ester, wie der Aethylmethylacetessigester, welche mit Brom nur das Derivat $CO_2C_2H_5-C(CH_3)(C_2H_5)CO-CH_2Br$ geben, liefern mit Kali nur Aethylmethylessig- und Glykolsäure. (C. r. **86**. 1085.)

E. Schmidt, Ueber die *Bildung tertiärer Aminbasen bei der Synthese organischer Säuren*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 728.)

R. Sachtleben, Ueber das *Triisobutylamin*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 733.)

H. Morin, Ueber die *geschmolzene glasige Saccharose*. (C. r. **86**. 1083.)

M. Nencki, *Bildung des Melamins aus Guanidin*. Wird kohlensaures Guanidin in wenig heissem Wasser gelöst und mit etwa dem gleichen Gewichte Phenol in einem offenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht Kohlensäure, indem das Phenol die erstere aus dem kohlensauren Guanidin austreibt. Wenn die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat und das Erhitzen des Gemisches dann auf dem Sandbade fortgesetzt wird, so steigt allmälig die Temperatur der Flüssigkeit und es entweicht hauptsächlich das zugesetzte Wasser, bis die Temperatur etwa 140° erreicht hat, wo nunmehr auch das Entweichen von Ammoniak bemerkbar wird. Zwischen dieser unteren Temperaturgrenze und dem Siedepunkte des Phenols ist bei allmäligem Steigen des Quecksilberfadens die Ammoniakentwickelung sehr reichlich und wird durch die Umwandlung des Guanidins zu Melamin verursacht. Um den letzteren Körper auf diesem Wege zu erhalten, wurde es zweckmässig gefunden, die Schmelze eine halbe Stunde lang auf 160° zu erhalten. Nach dem Erkalten wird sie in wenig heissem Wasser gelöst und von einem darin unlöslichen amorphen Körper filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten das Melamin aus. Um es völlig abzuscheiden, wird das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschusse versetzt. Das so ausgefällte und auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschene Melamin ist nach ein-, höchstens zweimaligem Umkrystallisiren aschefrei und analytisch rein Ausserdem hat Vf. sich durch Vergleich dieses Melamins mit dem nach Liebig aus Melam erhaltenen von der Identität beider überzeugt. Aus 40 g kohlensauren Guanidins erhielt er nach diesem Verfahren 8,2 g Melamin. Was die Bildung des Melamins in dieser Reaction betrifft, so kann man sich erstens denken, dass das Guanidin unter Abspaltung von Ammoniak in Cyanamid u. dieses durch Atomverschiebung in die trimoleculare Verbindung übergeht, oder auch zweitens, dass 3 Moleküle Guanidin ohne Bildung des Cyanamids als intermediäres Product nach der Gleichung $[(NH_2)_2=C=NH]_2 = C_3N_6H_6 + 3NH_3$ in Melamin übergehen. Diese Reaction hätte ihr vollkommenes Analogon in der Umwandlung des Harnstoffes zu Cyanursäure: $[(NH_2)_2=CO]_3 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3$. Von der letzteren Vorstellung ausgehend hat Vf., jedoch ohne Erfolg, nach einem dem Biuret entsprechenden Derivate des Guanidins gesucht, dessen Bildung und moleculare Structur die Gleichung:

$$[(NH_2)_2=C=NH_2]_2 = \begin{matrix} NH_2-C=NH \\ | \\ NH \\ | \\ NH_2-C=NH \end{matrix} + NH_3$$

veranschaulicht. Bei vorsichtigem Erhitzen von Guanidin mit Phenol bis zur Ammoniakentwickelung konnte Vf. in den vom auskrystallisirten Melamin filtrirten Laugen nach Entfernung des Phenols nur noch unverändertes kohlens. Guanidin nachweisen. Gelegentlich des Melamins erwähnt Vf. noch der Bildung eines zweiten, neuen schwefelsauren Salzes desselben. Wird Melamin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, so krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln ein schwefelsaures Salz von der Zusammensetzung $(C_3N_6H_6)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ aus, welches von Drechsel (1875. 490) und von J. H. Jäger (1876. 804) analysirt wurde. Löst man jedoch dieses Salz in der nöthigen Menge warmer, mit dem doppelten bis vierfachen Volumen Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure auf, so krystallisirt in kurzen, wohlausgebildeten rhombischen Prismen ein saures Salz von der Zusammensetzung $C_3N_6H_6SO_4H_2$ aus. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser und wird schon durch Wasser zersetzt. In heissem Wasser gelöst, krystallisirt es nicht

mehr aus, sondern man erhält statt dessen beim Erkalten der Lösung die langen Nadeln des neutralen Salzes. Das saure Salz darf deshalb nicht auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen werden. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 235.)

C. O. Cech, Vorläufige Mittheilung über die *Einwirkung von Trichlormilchsäure auf Harnstoff*. Hierbei entsteht, wenn man unter näher angegebenen Vorsichtsmaassregeln arbeitet, ein krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2N_4O_2$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 726.)

Ferd. Tiemann und **C. Schotten**, Ueber *die mittels der Chloroformreaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylaldehyde und die zugehörigen Oxytoluylsäuren*. Darstellung von Para-, Ortho- und Metakresol; Darstellung der *Oxytoluylaldehyde aus den Kresolen*: Orthohomosalicylaldehyd, $C_6H_3(OH)(CH_3)^o(COH)^o$, Orthohomoparaoxybenzaldehyd, $C_6H_3(OH)(CH_3)^o(COH)^p$, Metahomosalicylaldehyd, $C_6H_3(OH)(CH_3)^m(COH)^o$, Metahomoparaoxybenzaldehyd, $C_6H_3(OH)(CH_3)^m(COH)^p$; Parahomosalicylaldehyd, $C_6H_3(OH)(CH_3)^p(COH)^o$. — *Oxytoluylsäuren aus den drei isomeren Kresolen:* Orthohomosalicylsäure, $C_6H_3(OH)(CH_3)^o(COOH)^o$, Orthohomoparaoxybenzoësäure, $C_6H_3(OH)(CH_3)^o(COOH)^p$, Metahomosalicylsäure, $C_6H_3(OH)(CH_3)^m(COOH)^o$, Metahomobaraoxybenzoësäure, $C_6H_3(OH)(CH_3)^m(COOH)^p$, Parahomosalicylsäure, $C_6H_3(OH)(CH_3)^p(COOH)^o$. — Zusammensetzung des Steinkohlentheerkresols. (Ber. Chem. Ges. **11**. 767.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Aethyläther der Pyrogallussäure und das Cedriret der Aethylreihe*. (Vgl. S. 247.) Pyrogallussäuremonoäthyläther, $C_6H_3.OC_2H_5(OH)_2$, Pyrogallussäurediäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$, Pyrogallussäuretriäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. Aus dem Diäthyläther entsteht unter denselben Bedingungen, unter denen sich das Cedriret bildet, die entsprechende Aethylverbindung: das Aethylcedriret, $\begin{matrix} C_6H_3(OC_2H_5)_2O \\ | \\ C_6H_3(OC_2H_5)_2O \end{matrix}$, welches durch Hydrirung in Hydroäthylcedriret übergeht. (Ber. Chem. Ges. **11**. 797.)

C. Schotten, Ueber einige *Abkömmlinge des Parahomosalicylaldehyds:* Parahomosaligenin (Parahomosalicylalkohol), $C_6H_3(OH)(CH_3)^p(CH_2OH)^o$, Methylparahomosalicylaldehyd, $C_6H_3(COH_3)(CH_3)^p(COH)^o$, Acetparahomosalicylaldehyd, $C_6H_3(OC_2H_3O)(CH_3)^p(COH)^o$, Essigsäure-Acetparahomosalicylaldehyd; die Homologen des Cumarins und der Cumarsäure; Orthonitroparahomosalicylaldehyd, Orthonitroorthohomoparaoxybenzaldehyd. (Ber. Chem. Ges. **11**. 784.)

Ad. Claus und **Fr. Mallmann**, Zur Geschichte der *Orthoazobenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 760.)

Ad. Claus und **Jul. Moser**, Zur Kenntniss der *Azobenzolsulphonsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 762.)

C. L. Reimer, *Reduction der Aldehydooxybenzoësäuren zu Alkoholsäuren*. Darstellung der drei Aldehydooxybenzoësäuren und Umwandlung derselben durch Natriumamalgam in die entsprechenden Alkoholsäuren: Paraoxymethylsalicylsäure, $CH_2.OH(COOH)^o(CH_2OH)^p$, Orthooxymethylsalicylsäure (Saligeninorthocarbonsäure, $C_6H_3.OH(COOH)^o(CH_2OH)^o$, Saligeninparacarbonsäure, $C_6H_3.OH(COOH)^p(CH_2OH)^o$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 790.)

C. L. Reimer, Ueber die *Einwirkung von Chloroform auf α- und β-Oxyisophtalsäure in alkalischer Lösung:* Aldehydooxyisophtalsäuren. (Ber. Chem. Ges. **11**. 793.)

Ad. Claus und **O. May**, Ueber *Azophtalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 762.)

O. N. Witt, Ueber *aromatische Nitrosamine*. 3. Mitth. (Ber. Chem. Ges. **11**. 755 C.-Bl. 1878. 356.)

O. Klein, Ueber die *Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid*. Mit Paratoluidin und Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung erhielt man prachtvolle dicke Krystallnadeln von der Formel $HgCl_2 + N(C_7H_7NH_2)_2$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 743.)

O. Wallach u. **Arth. Gossmann**, Zur Kenntniss der *Säureimidchloride und Amidine*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 753.)

W. Staedel, Untersuchungen über *Ketone der aromatischen Reihe*. 2. Mitth. Forts. von S. 5. I. *Benzophenon- und Diphenylmethanderivate* von **H. Prätorius**: Diamidobenzophenon, $C_{13}H_8(NH_2)_2O$; Nitroproducte des Diphenylmethans. — II. *Dioxydiphenylketon*, von **Fr. Gail**: Benzoyläther, Essigäther und Aethyläther desselben. (Ber. Chem. Ges. **11**. 744.)

A. Pinner und **Fr. Klein**, *Umwandlung der Nitrile in Imide*. 3. Mitth. *Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzonitril*. Hierbei entsteht je nachdem man das Benzonitril direct mit rauchender Schwefelsäure behandelt oder zuvor in Benzol löst, *Kyaphenin*, $3C_7H_5N$, oder *Dibenzimidooxyd*, $2C_7H_5N + H_2O$. (Ber. Chem Ges. **11**. 764.)

E. Fischer, Einiges über *Chlorderivate des Naphtalins*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 735.)

R. Röhre, Ueber das *Verhalten der beim Behandeln des Brucins mit Salpetersäure erhaltenen Producte gegen reducirende Mittel*. Nach einer Mittheilung von Fresenius erhält man, wenn man die Mischung von Brucin mit conc. Salpetersäure erwärmt und mit Zinnchlorür versetzt, unter geeigneten Umständen eine intensiv violette Flüssigkeit und bei längerem Stehen auch violette Krystalle. Nach dem Vf. gelingt die Darstellung der letzteren am besten, wenn man 1 Thl. Brucin mit 25 Thln. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. so lange

stehen lässt bis die Lösung gelb geworden ist, dann Zinnchlorür im Ueberschusse zusetzt und das Ganze längere Zeit stehen lässt, worauf sich dann die Krystalle an den Gefässwänden absetzen. Wendet man statt des Zinnchlorürs Schwefelammonium an, so erhält man ziegelrothe glänzende Nadeln. Mit schwefliger Säure entstehen schön violette Nadeln, und mit Schwefelwasserstoff ein hellvioletter Niederschlag. (Ber. Chem. Ges. **11**. 741.)

J. J. Bowrey, Ueber *das giftige Princip von Urechitis suberecta*. Dies ist eine in Jamaica heimische Pflanze, wo sie wegen ihrer tödtlichen Eigenschaften Nachtschatten genannt wird. Vf. konnte daraus drei verschiedene active Substanzen isoliren: *Urechitin*, *Urechitoxin* u. *amorphes Urechitoxin*. Sie wurden aus den Blättern gewonnen, welche wirksamer sind, als die übrigen Theile der Pflanzen. Die frischen Blätter enthalten selten mehr als $^1/_2$ p. c. des activen Principes. Das Urechitin wird durch Extraction der lufttrocknen Blätter mit Alkohol gewonnen. Durch Anwendung des Lösungsmittels in verschiedenem Grade der Verdünnung konnte die Substanz in langen vierseitigen transparenten farblosen Prismen erhalten werden, welche 6 p. c. Krystallwasser enthalten. Das Urechitin ist unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, leichter löslich in starkem Alkohol, Aether, Benzol und Amylalkohol, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig; durch starke Mineralsäuren wird es zersetzt. Die Reaction der Salzsäure beweist, dass es ein Glykosid ist; mit conc. Schwefelsäure giebt es keine charakteristische Farbenreaction. Wird 0,01 mg mit 1 oder 2 Tropfen Schwefelsäure übergossen, so entsteht eine gelbe Lösung, welche nach und nach orangeroth, violet und zuletzt scharlachroth wird. Diese Farbenänderungen treten beim Erhitzen oder nach Zusatz einer Spur einer oxydirenden Substanz (Nitrate, Nitrite, Chlorate, Bleichkalk, Brom oder Jod) rascher auf. Die Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{48}O_9$. Das Urechitin ist ausserordentlich giftig und sehr bitter. Eine Lösung, von 1 in 40000 Thln. schmeckt noch sehr deutlich bitter. — Das *Urechitoxin* wird auf ähnliche Weise erhalten, doch müssen die Blätter zuerst bei 100° vollständig getrocknet werden. Durch basisch essigs. Blei wird es gefällt. Es unterscheidet sich von dem Urechitin dadurch, dass es sich leichter verändert und amorph wird. Es ist löslicher in Wasser, Weingeist, Amylalkohol und Chloroform, aber weniger löslich in Aether und Benzol. Auch krystallisirt es weniger leicht. Mit Schwefelsäure giebt es eine ähnliche Farbenreaction und mit Salzsäure verwandelt es sich in eine unwirksame Substanz, *Urechitoxetin* und einen Körper, welcher alkalische Kupferlösung leicht reducirt. Wie das Urechitin ist es bitter und ausserordentlich giftig. Aus den übereinstimmenden Analysen leitet Vf. die Formel $C_{15}H_{20}O_5$ ab. — Das *amorphe Urechitoxin* wurde als Rückstand von der Bereitung des Urechitoxins erhalten, doch konnte es nicht genügend gereinigt werden. — Es wurden noch andere Substanzen aus der Pflanze gewonnen, doch hat Vf. dieselben, da die Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist, unbenannt gelassen. Schliesslich spricht Vf. seine Ansicht dahin aus, dass die giftigen Eigenschaften dem Urechitin zuzuschreiben sind und dass das Urechitoxin ein Umwandlungsproduct desselben ist. (Chem. N. **37**. 166.)

F. Selmi, Ueber die *Cadaveralkaloide* oder *Ptomaïne* (πτῶμα, Leichnam). (Ber. Chem. Ges. **11**. 808.)

C. Ciamician, Ueber *Destillation des Elemiharzes über Zinkstaub*. Als Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (1877. 584) hat Vf. auch das Elemiharz der genannten Reaction unterworfen und die erhaltenen Producte in ähnlicher Weise, wie in der Arbeit über Abietinsäure angegeben, getrennt und untersucht. Es wurden aus Elemi vorzugsweise erhalten: Toluol, Meta- und Paraäthylmethylbenzol und Aethylnaphtalin. Dagegen wurden gar nicht oder nur spurenweise beobachtet: Naphtalin u. Methylanthracen. Die in grösster Menge erhaltenen Körper stimmen in beiden Fällen nahe überein, so dass ein Schluss auf ähnliche Constitution der Muttersubstanzen nicht ungerechtfertigt erscheint. (Wien. Anz. 1878. 79.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Schulze und **J. Barbieri**, *Asparaginsäure und Tyrosin aus Kürbiskeimlingen*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 710.)

A. Hofmann, Ueber die *Hippursäurebildung in der Niere*. Die Abhandlung schliesst sich unmittelbar an die Versuche von Bunge und Schmiedeberg (1877. 585) an. Nach Einführung von Glykokoll und Benzoësäure bildet sich, wie die Genannten früher gefunden haben, mehr Hippursäure, als aus Bezoësäure allein. Um sicher nachzuweisen, dass sich in der That die eingeführte Amidosäure mit der Benzoësäure verbindet, wendete Vf. statt des Glykokolls eine andere Amidosäure an, welche sich im Organismus nicht findet, deren Hippursäureverbindung auch bisher nicht bekannt ist, nämlich das Alanin (Amidopropionsäure). Es wurden Benzoësäure und Anilin in äquivalenten Mengen in Blut gelöst und mit dem Blute Durchströmungsversuche an der Niere angestellt. Vf. erhielt dabei in der That eine von der gewöhnlichen verschiedene Hippursäure in der Menge von 0,3975 g, doch ist eine genauere Untersuchung bisher nicht ausgeführt. Versuche, aus dem Leucin eine analoge Säure zu erhalten, führten zu keinem Resultate. Um zu entscheiden, ob bei der Bil-

dung der Hippursäure die Blutkörperchen als solche nothwendig seien oder nur der Blutfarbstoff als Sauerstoffträger, brachte Vf. im Blute die Blutkörperchen zur Auflösung. Ein Durchströmungsversuch erwies sich jedoch trotz starken Druckes als nicht ausführbar. Die Capillaren liessen diese Flüssigkeit nicht mehr durch. — Wurde das Blut statt mit Sauerstoff mit Kohlenoxyd gesättigt, so fand eine Bildung von Hippursäure nicht statt, die Niere verlor indessen durch 2 Stunden dauerndes Durchleiten von kohlenoxydhaltigem Blute die Fähigkeit, Hippursäure zu bilden, nicht. — Weitere Versuche beziehen sich auf die Frage, ob das Nierengewebe die Fähigkeit, Hippursäure zu bilden, verliert, wenn man es durch toxische Substanzen abtödtet. Vf. wählte hierzu Chinin, auf Grund der von Binz festgestellten deletären Einwirkung desselben auf das Protoplasma der Zellen. Die Fähigkeit der Niere wurde in der That durch Zusatz von Chinin zu dem durchgeleiteten Blute ausserordentlich herabgesetzt, wenn auch nicht vollständig aufgehoben. An sich selbst prüfte Vf. die Angaben von Schottin sowie von Meissner und Shepard, dass nach Einnehmen von Benzoësäure keine Hippursäure im Schweisse erscheine. Vf. konnte dieselben bestätigen: nach Einnehmen von Benzoësäure und salzsaurem Glykokoll fand sich im Schweisse weder Hippursäure noch Benzoësäure, im Harne Hippursäure; in einem Falle daneben etwas Benzoësäure. (Med. C.-Bl. 16. 310.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Cossa, *Lithochemische Untersuchungen bezüglich der Insel Vulcano.* Nach einer kurzen Uebersicht über die in dieser Hinsicht von anderen Forschern früher gegebenen Mittheilungen bespricht der Vf. zunächst die im Alaun von Vulcano sich vorfindenden relativ grossen Mengen von schwefelsaurem Cäsium, Rubidium, Thallium und Lithium, wahrscheinlich ebenfalls als Alaune. Abgesehen von dem auf Elba übrigens nur in geringen Mengen sich vorfindenden Pollux, sei der Alaun von Vulcano das ergiebigste Material für die Abscheidung von Cäsium und Rubidium. Nach einigen vorläufigen Versuchen mit den über den Alaunlagern anstehenden Felsarten, ist es dem Vf. wahrscheinlich, dass diese Gesteine das Cäsium und Rubidium als Silicat enthalten und dass sich der Alaun aus diesen Silicaten durch die Einwirkung saurer Dämpfe erst allmälig bilde. Auch eine auf dem Boden des Kraters sich ansammelnde röthliche, poröse, krystallinische Masse enthält eine reichliche Menge von Sulphaten von Lithium, Cäsium und Thallium, nur Spuren von Rubidium und von Kalium, ausserdem aber Borsäure, Chlorammonium, Schwefelarsen und Schwefelselen. Die beiden letzteren Stoffe wurden auch in den anstehenden Felsarten aufgefunden. Bezüglich der Scheidung von Cäsium und Rubidium von einander erhielt Vf. mittels der Methode von Stolba (Zinnchlorid in salzsaurer Lösung) keine irgend genügenden Resultate. Eine weit bessere Scheidungsmethode besteht in der Anwendung von Antimonchlorid in salzsaurer Lösung der gemengten Alaune. Antimoncäsiumchlorid scheidet sich fast vollständig aus, während das entsprechende Rubidiumdoppelsalz vollständig in Lösung bleibt. In den Gasen, welche sich aus einem in der Nähe des Vulkans befindlichen sehr gasreichen Mineralwasser entwickeln, wurde in 100 Vol. 79 Vol. Kohlensäure, 20,5 Vol. Stickstoff und 0,5 Vol. Sauerstoff gefunden. In einem Kilogramm Aluminit von Vulcano, konnte weder Cäsium, noch Rubidium noch Thallium aufgefunden werden. Die Abhandlung enthält noch lithologische Einzelnheiten, auf welche hier nicht näher einzugehen ist. (Ber. Chem. Ges. 11. 811.)

Luigi Bombicci, Ueber die *orientirende Wirkung isomorpher Krystalle.* Der Einfluss, den ein Krystall einer bestimmten Substanz auf entstehende Krystalle einer anderen chemisch verschiedenen Substanz ausübt, die man die „iso-orientirende" nennen könnte, ist bereits seit 1854 bekannt. In diesem Jahre theilte nämlich de Senarmont die Beobachtung mit, dass auf Krystallen des kohlensauren Kalkes, welche reine Rhomboëder sind, das salpetersaure Natron sich aus einer Lösung gleichfalls in Rhomboëdern ablagert, derartig, dass die Hauptschnitte der über einander gelagerten Individuen parallel sind. Diese Ablagerung erfolgt nicht blos auf den Flächen der Rhomboëder von 105° 5′, sondern auch auf spitzeren und stumpferen Rhomboëdern, und auch auf den secundären Formen, dem sechsseitigen Prisma und dem Scalenoëder des Calcit. Diese Angaben wurden von Mitscherlich, H. Rose und Anderen bestätigt. Vf. hat dieses Phänomen weiter verfolgt, indem er sich zunächst durch Wiederholung der älteren Versuche von der Richtigkeit derselben überzeugte und dann mit denselben Substanzen, einem Krystalle von kohlensaurem Kalke und einer Lösung von salpetersaurem Natron, eine Reihe weiterer Experimente anstellte, deren Resultate kurz in folgenden Sätzen wiedergegeben sind: 1. Es giebt eine reciproke iso-orientirende Wirkung, oder regelmässiger krystallinischer Anordnung zwischen den physischen Theilchen und den Krystallen isomorpher Substanzen, aber von verschiedener chemischer Zusammensetzung. 2. Obwohl diese Wirkung im höchsten Grade erfolgt zwischen den Massen, in denen sie vorhanden, wenn sie mit den Lösungen in Berührung sind, in denen die Krystalle sich bilden, so erfolgt sie dennoch auch in der Entfernung, das heisst durch undurchgängige (Firniss-) Schichten hindurch, und sogar durch abstossende, die nämlich von den Lösungen, welche

die Krystallkeime erzeugen, nicht benetzt werden. Indem sie in die Ferne wirkt, wirkt diese orientirende Kraft nicht selten gegen die Schwerkraft und überwindet sie. (Eingehüllte Krystalle veranlassten, in einer Lösung schwebend, auch an ihrer unteren Fläche den Ansatz junger Krystalle.) 3. Die iso-orientirende Kraft zeigt sich viel wirksamer und mächtiger zwischen den isomorphen krystallinischen Theilchen verschiedener Substanzen, als zwischen vollständig, auch ihrer chemischen Natur nach identischen Theilchen ein und derselben Substanz. 4. Die äussere Gestalt der Massen, welche auf die Orientirung der entsprechenden Krystalle wirken, ändert die Wirkungen der orientirenden Kräfte nicht; diese Wirkungen hängen meist oder ausschliesslich von der inneren molecularen Krystallstructur dieser Massen ab. Aehnlich hat die chemische Zusammensetzung keinen oder nur secundären Einfluss auf diese Wirkungen. (Die Orientirung bleibt dieselbe, wenn der kohlens. Kalk äusserlich andere Form zeigt; und sie fehlt, wenn man ein Rhomboëder aus geschmolzenem Glase in die Lösung hängt.) 5. Die Energie der iso-orientirenden Kräfte zwischen isomorphen Krystallen kann sich an allen Punkten der Oberfläche der wirksamen Körper zeigen, aber sie tritt mit grösserer Intensität nahe den Winkeln und Kanten auf. Dies zeigt sich besonders deutlich bei den Krystallen, die mit undurchgängigen Häuten eingehüllt oder gefirnisst sind. 6. Die Aenderungen der Temperatur in den Lösungen oder der Schnelligkeit in der Bildung der Krystalle ändern nicht die schliessliche Natur der Orientirung; aber sie können ihre Modalität und die nebensächlichen Umstände modificiren. (Mem. dell' Accad. delle sc. dell' Instit. di Bologna [3] **7**. 123.)

Lettsom, Ueber den *Rhabdophan*; nach einer Mittheilung von **Lecoq de Boisbaudran.** Vf. hat ein seit 15 Jahren in der Mineraliensammlung von Oxford aufbewahrtes und als „Blende von Cornwall" bezeichnetes Mineral spektroskopisch untersucht und die charakteristischen Linien des Didyms und Erbiums beobachtet. Die Analyse ergab, dass diese sogen. Blende weder Zink noch Schwefel enthielt, sondern wesentlich aus den Phosphaten von Didym, Erbium etc. bestand. Der obige Name wurde dem Minerale ertheilt, um an die Spectrallinien zu erinnern, welche zum ersten Male die Möglichkeit gestatteten, ein neues Mineral durch directe spektroskopische Beobachtung zu entdecken. Lettsom erwähnt, dass in Oxford nur noch zwei andere Exemplare dieses Minerales existiren und dass die genaueren Angaben über den Fundort desselben verloren gegangen sind. Man weiss nur, dass es im J. 1820 in Cornwall aufgefunden wurde. (C. r. **86**. 1028.)

E. Hussak, Die *basaltischen Laven der Eifel.* Die Untersuchungen erstreckten sich meist auf die Laven der sogen. hohen Eifel, welche sämmtlich Nephelin- und Leucit-Laven sind, in denen Feldspath gänzlich fehlt; dieselben stehen somit im bemerkenswerthen Gegensatze zu den kuppenbildenden Basalten derselben Gegend. Als Gemengtheile der Laven treten ausser Nephelin, Leucit, Magnetit, Augit, Olivin noch häufig Glimmer und Melilith auf und ist als neuer Gemengtheil noch besonders der Perowskit zu erwähnen; einige neu angestellte chemische Analysen stehen mit der mineralogischen Zusammensetzung der Laven in einem sehr befriedigenden Einklange. Der Tuff vom Köhlenberge bei Auel ist ein leucitführender Palagonittuff, die Analysen desselben weisen übereinstimmend einen bedeutenden Kaligehalt auf. Schliesslich ist noch die Rede von dem linksrheinischen Pikrit von Lüxenberg bei Bombogen in der Eifel, der bisher als Basalt galt. (Wien. Anz. 1878. 78.)

7. Analytische Chemie.

E. Büchner, *Verbesserung an der Bunte'schen Gasbürette.* Der Vortheil, welchen die Bunte'sche Bürette (1877. 776) gegenüber dem Orsat'schen Apparate bietet, besteht bekanntlich darin, dass sie gestattet, die Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre selbst eintreten zu lassen, wodurch nicht nur eine viel grössere Genauigkeit in der Analyse erzielt, sondern nebenbei auch Absorptionsflüssigkeit erspart wird. Das Arbeiten mit dieser Bürette geht fast ebenso schnell wie mit dem Orsat'schen Apparate, und ausserdem gestattet sie noch die Einführung und Wiederentfernung irgend beliebiger chemischer Agentien — ein Vortheil, der namentlich bei einem Gemische mehrerer Gase in Betracht zu ziehen sein wird. Bei dem Gebrauche der Bürette aber zeigt sich der Uebelstand, dass man, um die Absorption zu beschleunigen, dieselbe am Trichteraufsatze anfassen u. heftig hin und her schütteln muss — eine Manipulation, die nicht nur umständlich ist, sondern auch gefahrbringend für die Bürette selbst sein kann. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, befestigt Vf. die Bürette in eine leicht drehbare Klemme; an der Klemme selbst sind zwei dünne Messingstäbchen angenietet. Durch diese einfache Vorrichtung wird es ermöglicht, die Bürette mit Leichtigkeit und ohne Umstände in eine schaukelnde Bewegung zu versetzen. Man fasst zu diesem Zwecke die Klemme nur an den Messingstäbchen an u. macht eine kurze Bewegung mit der Hand nach links oder rechts. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, die Bewegung in der Art vorzunehmen, dass die Hähne immer die Richtung nach oben behalten, da bei umgekehrter Stellung dieselben durch die Bewegung sonst leicht etwas herausrutschen könnten, wodurch selbstverständlich die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt werden würde. Die Klemme selbst ist ausserdem an dem Drehpunkte noch

mit einer Stellschraube versehen, um die Bürette in ihrer verticalen Lage fest zu stellen. Da aber bei dieser Art der Bewegung das Wasser aus dem Trichteraufsatze natürlich herausgeschleudert werden würde, und da der Verschluss dieses Aufsatzes in Anbetracht der Dünne des Glases durch einen Stopfen etwas gefahrbringend werden könnte, so hat Vf. an seiner Bürette diesen Aufsatz nochmals oben mit einem Glashahne abschliessbar machen lassen. Um den Aufsatz auf diese Art mit Wasser zu füllen, hat man nur nöthig, den Dreiweghahn nach oben hin communicirend zu stellen und ihn alsdann mit dem mit Wasser gefüllten und sich oben am Stativ befindlichen Gefässe, Trichter oder besser einer Glocke, in Verbindung zu bringen. (Pol. J. **228**. 46.)

Edw. Riley, Ueber die *Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl.* (J. Chem. Soc. **33**. (1) 104; C.-Bl. 1878. 199.)

Hampe, Ueber *die Bestimmung des Zinks in seinen Erzen.* Die Untersuchungen hatten zum Zwecke, die Bestimmung des Zinks auf einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit zu bringen. Vf. theilt seine im Laufe der Jahre im Laboratorium zu Clausthal gesammelten Erfahrungen mit, welche sich erstrecken 1. auf die Trennung des Zinks von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, 2. die Trennung des Zinks von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe und 3. auf die maass- und gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks. (Ztschr. für B.-, Hütten- u. Salinenw. **25**. 253.)

Dragendorff und **Kossow**, *Farbenreaction ätherischer Oele* mit Eisenchlorid u. conc. Schwefelsäure, mit Chloroform, Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure, mit Chloroform und conc. Schwefelsäure, tabellarisch zusammengestellt. Die Mittheilungen beziehen sich auf 47 verschiedene ätherische Oele. (Arch. Pharm. [3] **12**. 289.)

Dragendorff und **Kossow**, *Untersuchung von Harn auf einen Gehalt an Carbolsäure.* Nachdem Dr. gezeigt, dass die Carbolsäure aus Mischungen auch ohne Destillation durch Ausschütteln mit Petroleumäther oder Aether isolirt werden kann, blieb noch zu untersuchen, wie sich normaler und carbolsäurehaltiger Harn bei Bearbeitung auf diesem Wege verhalten würden, ob ersterer einen Bestandtheil abgeben würde, welcher die Reactionen der Carbolsäure theilt und ob letzterer dem Petroleumäther Bestandtheile mitgeben werde, welche die Reactionen der Carbolsäure stören. Speziell war zu prüfen, ob Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Harn bei gewöhnlicher Temperatur bereits eine Zersetzung der normalen Carbolsäurequelle des Harns bewirken werde. Die Verff. haben einige hierauf bezügliche Versuche ausgeführt. 300 ccm Harn von verschiedenen Personen wurden, jede Probe für sich, in drei gleiche Theile getheilt und jede dieser Portionen mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Die erste Portion von 100 ccm blieb ohne Zusatz, die zweite Portion erhielt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zugemengt, die dritte 0,1 Carbolsäure. Die Petroleumätherausschüttelungen wurden auf 4 Uhrgläschen vertheilt und bei Zimmertemperatur verdunstet. Der in einigen Tropfen Wasser gelöste Rückstand auf den Uhrgläschen wurde 1. mit Eisenchlorid, 2. mit Bromwasser, 3. mit Chlorkalk und Ammoniak und 4. mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, welche etwas salpetrige Säure enthielt, auf Carbolsäure geprüft. Es ergab sich, dass a. Harn ohne Säurezusatz an Petroleumäther nichts abgiebt, welches wie Carbolsäure reagirte, dass b. der mit Schwefelsäure versetzte (nicht erwärmte Harn) ein gleiches Verhalten zeigte, oder dass doch nur äusserst geringe Mengen einer Substanz in den Petroleumäther übergingen, welche wie Carbolsäure gegen Quecksilberlösung — nicht gegen die übrigen Reagentien — sich verhielten, c. der carbolsäurehaltige Harn lieferte an Petroleumäther die Säure so vollständig aus, dass alle erwähnten Reactionen gelangen, falls man nur bei gewöhnlicher Temperatur die Ausschüttelung verdunsten liess und den Moment wahrnahm, wenn die letzten Antheile des Petroleumäthers gerade abgedunstet waren. Kossow hat ähnliche Versuche auch in der Art wiederholt, dass er statt Petroleumäther Aether zum Ausschütteln anwandte. Er erhielt hier aus dem Harn ohne Säurezusatz keine wie Carbolsäure reagirende Substanz. Der schwefelsäurehaltige Harn gab etwas mehr derjenigen Substanz ab, welche gegen Quecksilberlösung reagirt. Die Ausschüttelung des mit Carbolsäure (0,1 g auf 100 ccm) gemischten Harnes gestattete den Nachweis mit allen genannten Reagentien. Im Ganzen dürfte es zweckmässiger sein, bei Untersuchung von Harn auf Carbolsäure Petroleumäther anzuwenden, weil dieser bei Gegenwart von Schwefelsäure weniger des normalen Harnbestandtheiles, welcher gegen Quecksilberlösung reagirt, aufnimmt, wie Aether. (Arch. Pharm. [3] **12**. 298.)

F. Selmi, Ueber die *Erschwerung des Nachweises giftiger Pflanzenalkaloide durch das Vorkommen der Cadaveralkaloide.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 809.)

M. Hönig, Zur *Bestimmung des Ammoniaks mit unterbromigsaurem Natron.* Nach dem W. Knop'schen Verfahren, das ist jenes, nach welchem die im Titel überschriebene Ammoniakbestimmungsmethode dermalen am häufigsten zur Anwendung gelangt, sowie nach den Modificationen, die von P. Wagner und F. Soxhlet in Bezug auf das Knop'sche Zersetzungsgefäss beschrieben wurden, geschieht die Einwirkung des unterbromigsauren Alkalis auf das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, da die Construction des Apparates bei keiner der oben genannten Verfahrungsweisen die Anwendung der Wärme zulässt. Dadurch aber wird dieser Methode, wie schon G. Hüfner ausführlicher nachgewiesen hat, ein die Einwir-

kung wesentlich beschleunigendes und damit natürlich die Dauer der ganzen Operation sehr abkürzendes Agens entzogen und, da in diesem Falle auch die Umsetzung vollständiger verläuft, ein Moment entfernt, welches gestatten würde, gewisse, der Methode in der von Knop angegebenen Ausführungsart noch anhaftende Fehlerquellen fast vollständig zu eliminiren. Dieser Umstand veranlasste auch G. Hüfner für den speciellen Zweck der Harnstoffbestimmung, die sich gleichfalls der Einwirkung des unterbromigsauren Alkalis bedient, einen Apparat zu construiren, bei welchem Wärme zur Anwendung gelangen kann. Die ganze Form und die Dimensionen des Apparates, namentlich des Zersetzungsgefässes, jedoch lassen nur einzig und allein seine beschränkte Anwendung zur Harnstoffanalyse zu. Man kann aber einen, dem von Tiemann zur Ausführung der Schulze'schen Salpetersäurebestimmungsmethode angegebenen ähnlichen sehr einfachen Apparat construiren, der jede Ammoniakbestimmung zulässt und die ganze Dauer der Operation, bei sehr befriedigenden Resultaten, auf ein Minimum beschränkt. Je nach der Substanz, welche der Untersuchung unterworfen werden soll, muss der Apparat in zwei verschiedenen Formen zur Anwendung gelangen. Es kann: 1. das Ammoniak in einer solchen Form zur Bestimmung vorliegen, dass durch die Einwirkung der unterbromigen Säure nur der Stickstoff des Ammoniaks zur Entbindung gelangt, oder 2. das Ammoniak kommt neben einer Base vor oder ist an eine Säure gebunden, wo durch die Reaction der unterbromigen Säure neben dem Stickstoffe des Ammoniaks gleichzeitig noch Sauerstoff oder auch Stickstoff entwickelt wird, z. B. bei Gegenwart von Fe, Co, Ni und SCNH etc. Für den ersten Fall besteht der Apparat nur aus einer Gasentwickelungsflasche und einen damit verbundenen Zulkowsky'schen Azotometerrohre. Jene ist ein 200—300 ccm fassendes Kölbchen, in welches luftdicht durch einen zweifach durchbohrten Kautschukstopfen zwei Glasröhren geführt sind, die ein wenig unterhalb des Pfropfens endigen. Das eine Rohr ist an seinem inneren Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen, dicht über dem Korke nach unten umgebogen und steht mittels eines Kautschukschlauches, über dem eine Klemmschraube (1) befestigt ist, mit einer Glasröhre in Verbindung, welche in ein kleines Becherglas hinabreicht. Das zweite Rohr ist dicht unter dem Kautschukstöpsel abgeschnitten und steht gleichfalls durch einen mit Klemmschraube (2) versehenen Kautschukschlauch mit einem zweiten Glasrohre in Verbindung, welches unmittelbar in das Azotometerrohr führt. Das Azotometerrohr wird bei Beginn des Versuches mit Kalilauge gefüllt, die Substanz mit etwa 50 ccm Wasser in das Zersetzungskölbchen gebracht, Alles miteinander verbunden und in das Becherglas soviel Wasser gegossen, dass die Glasröhre 1—2 cm tief hineinragt. Der Apparat muss jetzt luftleer gemacht werden, was man dadurch erreicht, dass man den Quetschhahn (2) schliesst, den anderen (1) aber öffnet und das Wasser im Kolben zum Sieden erhitzt, bis durch die entweichenden Dämpfe auch das im Becherglase enthaltene Wasser ins Sieden gekommen ist. In diesem Augenblicke schliesst man den Quetschhahn (1) und öffnet den Quetschhahn (2), in Folge dessen noch die letzten Antheile Luft, die in der zwischen Kölbchen und Azotometer befindlichen Verbindungsröhre enthalten sind, in letzteres hinübergetrieben werden. Steigen in der Messröhre des Azotometers keine Luftblasen mehr empor, so entleert man die angesammelte Luftmenge, während das Kochen in dem Kölbchen fortwährend unterhalten wird, durch Senken der Mess- und Heben der Füllröhre des Azotometers, schliesst hierauf den Quetschhahn (2), indem man gleichzeitig die Flamme unter dem Kölbchen entfernt u. lässt nun den Apparat durch einige Minuten abkühlen. Während dieser Zeit ersetzt man das mit Wasser gefüllte Becherglas durch ein anderes, welches die zur Zersetzung des Ammoniaksalzes mehr als ausreichende Menge an unterbromigsaurem Natron, nach dem von W. Knop angegebenen Recepte hergestellt, enthält, mit der Vorsicht, dass hierbei keine Luftblase in die mit Wasser gefüllte Glasröhre gelangen kann. Sobald durch die Abkühlung der Wasserdämpfe der Druck im Inneren des Apparates so herabgemindert ist, dass die Kautschukschläuche durch den äusseren Druck platt zusammengedrückt werden, öffnet man vorsichtig den Quetschhahn (1), wodurch das unterbromigs. Alkali in das Kölbchen eintreten kann. Nachdem 30—50 ccm der Flüssigkeit eingestiegen sind — sie reichen hin, um aus einer Chlorammoniumlösung 20—30 ccm Stickstoff zu entwickeln — schliesst man den Quetschhahn, bringt die Flamme neuerdings unter das Kölbchen und achtet nun auf den Moment, in dem sich die Kautschukschläuche aufzublähen beginnen. Man öffnet sodann den Quetschhahn (2) und fängt den sich sehr rasch u. in grossen Blasen entwickelnden Stickstoff in der Messröhre auf. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, als noch Glasblasen in dem Azotometer aufsteigen, sobald dies nicht mehr erfolgt — gewöhnlich ist dies schon in längstens 5 Minuten eingetreten — entfernt man vor Allem die Flamme unter dem Kölbchen, schliesst den Hahn (2), öffnet (1), indem man gleichzeitig noch das Becherglas etwas weiterrückt, so dass die Glasröhre nicht mehr unter die Flüssigkeit taucht, u. vollführt im Uebrigen nun die bei jeder volumetrischen Analyse noch üblichen Arbeiten.

In dem zweiten Falle, wo in der zu untersuchenden Substanz neben dem Ammoniak noch solche Körper vorhanden sind, die in Berührung mit der unterbromigen Säure entweder gleichfalls Stickstoff oder Sauerstoff entwickeln, muss ein anderer Apparat zur Anwendung gelangen. Das Entwickelungsgefäss besteht aus 2 Kochkolben I und II, die

untereinander in Verbindung stehen, und von welchen der erstere dazu dient, das Ammoniak je nach Erforderniss mit ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden zu entbinden, während in dem Kölbchen II die Umsetzung mit dem unterbromigsauren Natron stattfindet. Zu dem Ende besitzt das Kölbchen I zwei Glasröhren; die eine besitzt dieselbe Form, wie die beim vorigen Apparate in das Becherglas (*A*) führende (ihr Quetschhahn heisse 1) und dient zum Einsteigen der Kalilauge, Kalkmilch etc. Das zweite sehr kurze Röhrchen ist rechtwinklig gebogen und steht mit dem einen Schenkel, der knapp unter dem Kautschukpfropfen abgeschnitten ist, mit dem Kölbchen I, durch den zweiten mittels eines dünnwandigen Schlauches mit einem anderen, ebenfalls rechtwinklig gebogenen Glasrohre, das nahezu bis auf den Boden des Kölbchens II reicht, in Verbindung (hier ist ein Quetschhahn 2 angebracht). Neben diesem Röhrchen münden in das letzte Kölbchen noch zwei Glasröhren, von denen jede mit einem Quetschhahne versehen ist. Die eine mit dem Quetschhahne (3) führt wie bei dem vorigen Apparate in das Azotometer, die andere mit dem Quetschhahne (4) führt in ein Becherglas. Beim Auskochen des Apparates verfährt man in der Weise, dass man durch Oeffnen der Quetschhähne (1) u. (4) und Schliessen von (2) u. (3) nach der Richtung der ersteren die Luft austreibt, hierauf durch Schliessen und Oeffnen der Klemmschrauben in entgegengesetzter Anordnung dies nach der anderen Seite besorgt. Nach dem Abkühlen des Apparates bringt man in das Becherglas *A* Kalilauge etc., in das Becherglas *B* die Lösung von unterbromigsaurem Natron, lässt die Flüssigkeiten durch Oeffnen der Verschlüsse in die entsprechenden Kölbchen eintreten, bringt zunächst nur unter das Kölbchen I eine Flamme und, nachdem die Schläuche bei 1 und 2 aufgetrieben sind, auch unter den Kolben II u. verfährt sodann im Uebrigen genau so, wie dies früher schon beschrieben wurde. Diese Art der Ammoniakbestimmung schliesst nur die einzige Fehlerquelle in sich, dass bei einem Ueberschusse von zugesetztem unterbromigsauren Natron durch das Kochen aus diesem selbst Sauerstoff zur Entwickelung gelangt. Direct angestellte Versuche haben jedoch ergeben, dass der dadurch bedingte Fehler ein sehr geringer ist und namentlich bei technischen Untersuchungen ohne Weiteres vernachlässigt werden kann. 30 ccm unterbromigsaures Natron gaben nach fast einstündigem Kochen 0,8 ccm Sauerstoff; da jedoch das Kochen niemals länger als höchstens 10 Minuten unterhalten wird, so ergiebt sich, dass der Fehler nur ein sehr geringer sein kann und in der That haben die ausgeführten Analysen niemals ein bedeutendes Plus an Stickstoff ergeben. (Wien. Sitzungsb. II. **76**; vom Vf. mitgetheilt.)

8. Technische Chemie.

A. Scheurer-Kestner, Ueber die *Auflösung des Platins in Schwefelsäure.* Vor einiger Zeit hat Vf. gezeigt, dass bei der Concentration der (von Stickstoffverbindungen freien) Schwefelsäure in Platinretorten um so mehr von dem Metalle gelöst wird, je concentrirter die Säure ist (1876. 8). Neue Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Angriff, welcher bei einer 95proc. Säure schon sehr beträchtlich ist, noch weit lebhafter wird, wenn die Concentration die Zusammensetzung des Monhydrates übersteigt. In der Hoffnung, die industrielle Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure zu realisiren, wurde in einer Glasretorte, welche innerhalb mit Platinfolie ausgekleidet war, zweifach schwefelsaures Natrium durch Erhitzen zersetzt und die Dämpfe der sich entwickelnden rauchenden Schwefelsäure in irdenen Gefässen condensirt. Eine Reihe solcher Versuche wurden in einem Apparate, dessen Platin ein Gesammtgewicht von 5 kg besass, ausgeführt. Als man nachher das Platin wieder wog, hatte sich das Gewicht desselben für je 100 kg rauchender Schwefelsäure um 100 g vermindert. Man fand das gelöste Metall in dem aus Natriumsulphat bestehenden Rückstande wieder. Während also die früheren Versuche zeigten, dass 100 kg einer 94- bis 99proc. Säure 1—8 g lösen, ergeben die vorliegenden für 1000 kg rauchender Säure eine Auflösung von 1000 g; doch ist hierbei auch die Form des Gefässes maassgebend. (C. r. **86**. 1082.)

P. Ebell, Ueber das *Verhalten und die Natur der nur mit Alkali geschmolzenen Gläser.* (Pol. J. **228**. 47. 160.)

V. Griessmayer, *Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei.* (Forts.) Abnahme des Stickstoffgehaltes der Brauergerste; Bestimmung des Glycerins u. Hopfenharzes im Biere. (Pol. J. **228**. 51.)

M. Salzmann und **H. Wichelhaus,** Ueber die *Zersetzung des Braunkohlentheeröles in der Glühhitze.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 802.)

C. Liebermann und **O. Burg,** Ueber die *Zersetzung des Braunkohlentheeröles in der Glühhitze.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 723.)

Chemische Versuche über die Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification,

von

BERTHELOT.

Man muss bis auf THENARD, ja selbst bis auf SCHEELE zurückgreifen, um die ersten Beobachtungen über die Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification zu finden. Indem diese Chemiker die Entstehung verschiedener zusammengesetzter Aether beschrieben und dieselben genau von einander unterschieden, beobachteten sie zugleich, dass gewisse Mineralsäuren, besonders die Salz- und die Schwefelsäure, die Eigenschaft besitzen, die directe Vereinigung des Alkohols mit organischen Säuren, z. B. Essigsäure, Benzoësäure etc. zu bewirken. Werden diese letzteren Säuren mit Alkohol gemischt, so ätherificiren sie sich nicht ohne Weiteres, sondern nur nach häufig wiederholtem Destilliren und Cohobiren, während die Gegenwart von nur einigen Procent Salz- oder Schwefelsäure genügt, um eine reichliche Bildung von Essig-, Benzoëäther etc. zu bewirken. Die classischen Methoden zur Darstellung dieser Art Aether gründen sich noch heute auf diese Eigenschaft der Säuren. Alle Chemiker haben Gelegenheit gehabt, diese eigenthümlichen Reactionen vielfältig zu beobachten; trotzdem ist die Theorie bis heute ungenügend entwickelt und keine Versuche liegen vor, welche die Umstände der Reaction in völlig genügender Weise bestimmen. Vf. selbst ist schon seit langer Zeit mit der Erörterung dieser Fragen beschäftigt und hat zahlreiche Versuche über die Bildung der zusammengesetzten Aether und der neutralen Fette für sich allein, sowie auch über die Aetherification in Gemeinschaft mit PÉAN DE SAINT-GILLES ausgeführt. Der Tod des Letzteren aber war die Ursache, dass ein Theil der erhaltenen Resultate bis jetzt noch unveröffentlicht geblieben ist. Vf. glaubt jetzt, nachdem er wiederholt auf den Gegenstand zurückgekommen ist, das Problem gelöst zu haben, indem er dasselbe auf den dritten Satz der Thermochemie, nämlich auf den von dem Principe der grössten Arbeit zurückführt. Seine Versuche sind thermischer und chemischer Natur. In der vorliegenden Arbeit beschäftigt er sich ausschliesslich mit den letzteren.

Chlorwasserstoffgas wurde durch ein abgekühltes Gemenge von Essigs. und Alkohol zu gleichen Aequivalenten absorbirt, so dass man folgende drei Systeme erhielt:

I. $C_4H_4O_4 + C_4H_6O_2 + {}^1/_{60}\,HCl$, d. h. für 106 g des Gemenges 0,67 g HCl
II. $C_4H_4O_4 + C_4H_6O_2 + {}^1/_{8}\,HCl$ (ungef.), d. h. für 106 g d. Gemeng. 4,77 g HCl
III. $C_4H_4O_4 + C_4H_6O_2 + {}^1/_{3}\,HCl$ (ungef.), d. h. für 106 g d. Gemeng. 11,84 g HCl

Für ein bestimmtes Gewicht des Gemenges, welches vorher unter verschiedene Umstände versetzt war, wurde sowohl die freie Chlorwasserstoffsäure als auch die Summe der beiden Aciditäten bestimmt, woraus sich die Menge der ätherificirten Säure ergab. Jeder Versuch wurde zwei Mal wiederholt. Folgendes sind die Resultate:

Versuchsbedingungen	Zusammensetzung des Gemenges								
	0,67 g HCl			4,77 g HCl			11,84 g HCl		
	Aetherificationsverhältniss			Aetherificationsverhältniss			Aetherificationsverhältniss		
	Total[1]	Essigsäure[2]	Salzsäure[3]	Total	Essigsäure	Salzsäure	Total	Essigsäure	Salzsäure
In d. Kälte, sogl. n. d. Abs.	9,6	9,6	0,0	58,7	58,7	0,0	72,3	72,3	0,0
„ nach 6 Stdn.	„	„	„	73,6	73,6	0,0	75,8	75,8	0,0
„ nach 8 Tagen	68,3	68,3	0,0	73,8	73,8	0,0	76,4	76,4	Spur.
„ nach 1 Monat	67,5	68,5	0,0	„	„	„	76,4	76,1	1,0
Bei 100°, n. 10 Stdn. (vorher 6 Stdn. in der Kälte)	67,7	67,7	Wenig	75,0	68,8	47,0	85,3	62,0	72,0
Bei 100°, nach 50 Stdn.	67,4	66,2	60,0	75,2	66,4	67,0	83,7	56,2	84,5
Bei 200°, nach 12 Stdn.[4]	65,3	63,7	89,0	58,3	47,0	87,0	59,5	42,0	95,0

Die Resultate, die sich aus dieser Tabelle ergeben, sind in Bezug auf die Geschwindigkeit, die Grenze und die relative Vertheilung des Alkohols zwischen den beiden Säuren zahlreich und interessant.

1. *Geschwindigkeit.* — Die Hülfssäure bewirkt eine sehr grosse Beschleunigung der Aetherification, indem die Grenze bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden erreicht ist, während es ohne Salzsäure Jahre lang dauern würde, um zu demselben Resultate zu gelangen. Doch erkennt man, dass die Reaction nicht augenblicklich ist, ungeachtet der vollkommenen Homogenität des Gemenges. Es ergiebt sich ferner, dass die Beschleunigung um so grösser ist, je mehr Salzsäure vorhanden ist. Dies erklärt sich, wie man weiter unten sehen wird, daraus, dass die Wirkung der Säure hauptsächlich in der Bildung bestimmter Hydrate besteht u. dass die Wassermenge, welche dadurch dem Bereiche des Aetherificationsgleichgewichtes entzogen wird, um so grösser ist, je mehr wasserbindende Säure vorhanden ist.

2. *Grenze.* — Die Grenze der Aetherification wechselt mit der Säuremenge.

a. In der Kälte ist sie unter Anwendung einer Spur von Säure 68,3 d. h. fast ebenso, als bei Anwendung von Essigsäure allein (66—67). Der geringe Ueberschuss erklärt sich durch eine Zunahme des Verhältnisses zwischen dem Gesammt-Säureäquivalente und dem Alkoholäquivalente. Die Salzsäure selbst verbindet sich nicht in wahrnehmbarer Weise mit dem Alkohol, sobald die durch die Aetherification abgeschiedene Wassermenge genügend ist, um die Spannung des Säureanhydrides vollständig zu beseitigen. Dies ist der Fall bei 0,67 g und selbst noch bei 4,77 g HCl: aber bei Gemengen, die reich an Salzsäure sind, wie z. B. dasjenige, welches 11,84 g enthält, findet dieselbe nicht mehr die genügende Menge Wasser, um sich ganz und gar in Hydrat zu verwandeln: Sie bleibt daher zum Theil als Anhydrid bestehen und bildet eine gewisse Menge Aethylchlorid; die Entstehung des letzteren geht übrigens viel langsamer von Statten als die des Essigäthers, wie directe Versuche ergeben. Was die Grenze der Aetherification betrifft, so bleibt sie in der Kälte dem Titer der Säure proportional, d. h. sie ist dieselbe, wie bei Gegenwart von $1^1/_3 C_4H_4O_4$ für sich genommen (Ann. Chim. Phys. [3] **66.** 286); bei 100°

---

*[1] Als Essigsäure berechnet und bezogen auf 100 Thle. (1 Aeq.) der ursprünglichen Essigsäure

[2] Bezogen auf 100 Thle. der ursprünglichen Essigsäure.

[3] Bezogen auf 100 Thle. der ursprünglichen Salzsäure.

[4] Es findet hierbei Bildung von gewöhnlichem Aether statt, in Folge dessen eine entsprechende Menge von Wasser bei allen Versuchen, die bei 200° ausgeführt sind, entsteht. Ueberdies wird das Glas in wahrnehmbarer Weise angegriffen.

aber werden die Chlorwasserstoffhydrate dissociirt und die Wirkung ist eine etwas andere.

b. Bei 100° ist die Grenze bei Gegenwart einer Spur Salzsäure nahezu dieselbe als in der Kälte und sie ändert sich auch mit der Zeit nicht sehr, obwohl dadurch eine geringe Menge Essigäther in Aethylchlorid umgewandelt wird; die Bildung des letzteren wird möglich, weil die Salzsäure nicht mehr durch das Wasser zurückgehalten wird. Beträgt der Salzsäurezusatz 4,77 g, so ändert sich der Grenzwerth immer noch unbedeutend, obgleich die Salzsäure schon einen grösseren Antheil an der Aetherification nimmt. Erreicht ihr Gehalt 11,84, so steigt der Grenzwerth erheblich. Es bildet sich Aethylchlorid auf Kosten von etwa 7—9 p. c. Alkohol und von 20 p. c. Essigäther. Unter diesen Bedingungen ist alle Salzsäure, welche man am Ende des Versuches als nicht mit Wasser verbunden annehmen kann, in Aethylchlorid umgewandelt.

c. Bei 200° erniedrigt sich die Grenze durch eine eigenthümliche Anomalie, welche bei allen drei Gemengen beobachtet wird. Die Abweichung ist für das erste Gemenge unbedeutend; für das zweite beträgt sie etwa 17 und für das dritte sogar 24 p. c. Diese Anomalie erklärt sich durch die Bildung von gewöhnlichem Aether und einer entsprechenden Menge von Wasser. Vf. hat dies direct nachgewiesen bei Proben mit 200 g Substanz. Dieser gewöhnliche Aether, welcher sich bei 200° bildet, bringt ein neues Glied in das Gleichgewichtssystem der Aetherification; denn er wird bei der genannten Temperatur durch Salzsäure und, wie Vf. gezeigt hat, bei 360° sogar durch Essigsäure angegriffen. Uebrigens wird durch das zugleich mit dem Aether gebildete Wasser die Grenze der Aetherification der Essigsäure ebenfalls herabgedrückt.

3. *Einfluss von überschüssigem Wasser.* — Es wurden einige Versuche mit einem Gemenge von $C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4 + HO$ angestellt, welche zu denselben Resultaten führten. Bei einigen Versuchen setzte man noch 1,9 g HCl, d. i. $^1/_{20}$ Aequivalent, hinzu. Die Menge der in der Kälte ätherificirten Säure betrug nach 2 Stunden 39,8, nach 6 Stunden 53, nach 24 Stunden 60,6 welches die Grenze ist. Die Salzsäure war vollkommen frei geblieben. Als man das Gemenge auf 100° 2 Stunden lang erhitzte, blieb die Grenze nahezu die gleiche.

Fast genau dieselbe Grenze wurde mit dem Gemenge $C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4 + HO + 2\,g$ oder $^1/_{25}$ SO_4H beobachtet. Nach 24 Stunden betrug in der Kälte die ätherificirte Säure 59,6 und nach zweistünd. Erhitzen auf 100° 60,6. Die Grenze für $C_4H_6O_2 + HO + C_4H_4O_4$ wurde gleich 59,4 gefunden. Die Gegenwart der Hülfssäure, so lange sie in geringer Menge vorhanden ist, ändert also weder in der Kälte, noch bei 100° den Grenzwerth, selbst nicht bei Gegenwart von Wasser.

4. *Theilung.* — Eine Theilung des Alkohols zwischen beiden Säuren findet in der Kälte nicht statt, selbst nicht nach Ablauf eines Monates, so lange die Salzsäuremenge zu gering ist, um mit dem bei der Reaction abgeschiedenen Wasser ein bestimmtes Hydrat zu bilden, welches im Stande wäre, die Tension der Wasserstoffsäure zu zerstören. Die ganze Aetherification vollzieht sich auf Kosten der Essigsäure.

Wenn aber die Menge der Salzsäure diese Grenze (z. B. 11,84 g) überschreitet, so bildet sich selbst in der Kälte langsam Aethylchlorid, eine Bildung, die wahrscheinlich in Folge einer Wechselzersetzung zwischen Wasserstoffsäure und Essigäther eintritt.

Bei 100° ist die Reaction bestimmter, obgleich immer noch langsam, und sie vollzieht sich bis zur Aetherification des grössten Theiles der Wasserstoffsäure, sowohl durch directe Verbindung mit dem Alkohol, als auch durch Substitution im Essigäther. Diese Erscheinungen werden in allen drei Gemengen beobachtet, wie gering auch die Menge der Wasserstoffsäure sein möge. Dies erklärt sich, wenn

man annimmt, dass bei 100° die Hydrate der Salzs., welche in der Kälte beständig sind, dissociirt werden. In noch höherem Maasse wird die Salzsäure bei 200° ätherificirt, indem ihre Neutralisation fast total ist und zugleich auf Kosten des Alkohols, des gewöhnlichen Aethers und des Essigäthers erfolgt.

In dem Vorhergehenden wurde angenommen, dass bei 100° und 200° aus dem Essigäther die Essigsäure durch Chlorwasserstoff direct abgeschieden wird. Die folgenden Versuche thun dies dar.

Reiner Essigäther wurde mit trockner Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so dass der Gehalt desselben 15,3 p. c. betrug, was ungefähr dem Verhältnisse $HCl + 2{,}30\,C_4H_4(C_4H_4O_4)$ entspricht. In der Kälte hatten sich nach 17 Tagen nur Spuren von Aethylchlorid gebildet; nach sehr viel längerer Zeit aber findet doch eine Einwirkung statt. Denn nach 5 Wochen waren 12,4 p. c. Salzsäure in Aethylchlorid umgewandelt und das Ende der Reaction war noch nicht erreicht. Bei 100° betrug die Menge der ätherificirten Salzsäure nach 12 stündigem Erhitzen in geschlossenem Rohre 26 p. c., wobei eine entsprechende Menge von Essigsäure abgeschieden war. Nach 50 Stunden waren bei 100° $^5/_6$ der Salzsäure in Aethylchlorid umgewandelt. Bei 200° war nach 12 Stunden der Gesammttiter der Säure gleich geblieben; aber 98,8 p. c. Salzsäure, also fast die ganze Menge derselben, waren in Aethylchlorid umgewandelt, nach der Gleichung:

$$C_4H_4(C_4H_4O_4) + HCl = C_4H_4(HCl) + C_4H_4O_4.$$

Hieraus folgt, dass die Salzsäure sowohl bei 100° als auch bei 200° die Essigsäure aus dem Essigäther vollständig verdrängen kann, d. h. also unter Verhältnissen, bei welchen sie weder mit Wasser noch mit Alkohol eine Verbindung eingehen kann.

Es würde anders sein, wenn Wasser zugegen wäre, besonders in der Kälte, wo dann die Essigsäure einen Aether und die Salzsäure ein Hydrat bildet. Es ist gleichfalls anders, wenn überschüssiger Alkohol bei völligem Ausschlusse von Wasser an der Reaction Theil nimmt, was sich leicht realisiren lässt, wenn man absoluten Alkohol in grossem Ueberschusse mit Acetylchlorid behandelt. Unter dieser Bedingung bildet sich nur Essigäther und ein Chlorhydrat des Alkohols; die Gesammtmenge der Essigsäure ist durch den Alkohol ätherificirt u. die Salzsäure giebt nicht die geringste Spur von Aethylchlorid, wenigstens nicht nach einigen Stunden. Dies hat Vf. durch ganz genaue Versuche dargethan.

Dies sind die Vorgänge bei der Aetherification unter Mitwirkung einer Wasserstoffsäure. Es handelt sich nun darum, die molecularen Arbeiten, die bei diesen Reactionen geleistet werden, zu messen und darauf eine Erklärung der Erscheinung zu begründen. (C. r. 86. 1227.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureäther, von V. v. Richter. Durch Einwirkung von $P\Theta Cl_3$ auf Kaliumäthyloxalat, $\Theta_2\Theta_2{<}^{\Theta K}_{\Theta.\Theta_2H_5}$, ist von Henry (1871. 482 und 642) der sogen. Chloroxalsäureäther, $\Theta_2\Theta_2{<}^{Cl}_{\Theta.\Theta_2H_5}$, dargestellt worden. Die Ausbeute ist jedoch, wie auch Henry hervorhebt, eine sehr ungenügende, und versuchte Vf. daher, diesen Körper, der sich zur Synthese von Ketonsäuren zu eignen schien, nach einem anderen Verfahren zu erhalten — und zwar durch Einwirkung von PCl_5 auf Oxalsäureäthyläther. In der That gelingt es, auf diese Weise den Chloroxalsäureäther in grösserer, nahezu theoretischer Menge zu gewinnen.

Lässt man gleiche Molecularmengen von PCl_5 und Oxalsäureäther zusammenwirken, so findet beim Erhitzen eine sehr gleichmässige Reaction statt. Es entweichen Ströme von Aethylchlorid u. nach dem Abdestilliren des zugleich gebildeten $P\Theta Cl_3$ gelingt es, durch wenige Fractionirungen den Chloroxalsäureäther in reinem Zustande abzuscheiden. Derselbe zeigt die von Henry ange-

gebenen Eigenschaften, nur dass der Siedepunkt nicht (wie HENRY angiebt) bei 140°, sondern stets constant bei 131° liegt. Die Analyse der über Aetzkali gestandenen Substanz ergab einen Chlorgehalt von 26,2 p. c., berechnet für $C_2O_2<^{Cl}_{O.OH_5}$ 26,0 p. c. Chlor. Die synthetischen Versuche mit dem Chloroxalsäureäther [Einwirkung von AgCN und $Hg(CN)_2$ zur Darstellung des Cyanides und daraus der Mesoxalsäure, Einwirkung von molecularem Silber und Kupfer zur Gewinnung der der Mesoxalsäure analogen Säure mit 4 Cl] haben noch zu keinem fassbaren Resultate geführt, da der Chloroxalsäureäther nur schwierig einwirkt Dagegen erweist sich der *Bromoxalsäureäther*, $C_2O_2<^{Br}_{O.C_2H_5}$, reactionsfähiger. Vf. erhielt denselben in ähnlicher Weise wie den Chloroxalsäureäther durch Einwirkung von PBr_5 auf Oxalsäureäther beim Erwärmen, als eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die gegen 150° siedet und sich leicht in Oxalsäure umsetzt. Mithin wird bei der Einwirkung von PCl_5 (wie auch von PBr_5) auf Oxalsäureäther ein extraradicales Sauerstoffatom durch 2 Cl ersetzt unter Bildung von C_2H_5Cl und $C_2O_2<^{Cl}_{O.C_2H_5}$, während bei den Estern der einbasischen Säuren eine derartige Reaction, so viel bekannt, nicht statfindet. Es war daher von Interesse, die weitere Einwirkung von PCl_5 auf Chloroxalsäureäther zu untersuchen, indem hierbei durch abermalige Abspaltung der Oxäthylgruppe das noch unbekannte Oxalylchlorid, $C_2O_2Cl_2$ gebildet werden konnte, ein Körper, der muthmaasslich zu vielen synthetischen Reactionen sich eignen würde.

Mengt man gleiche Molecularmengen PCl_5 und Chloroxalsäureäther, so zeigt sich Anfangs beim Erhitzen am Rückflusskühler eine lebhafte Entwickelung von Aethylchlorid, die sich aber bald sehr verlangsamt. Dennoch findet Einwirkung statt, indem das PCl_5 bei längerem Erhitzen verschwindet. Durch Fractioniren gelingt es, eine gegen 160° siedende Flüssigkeit abzuscheiden, die an der Luft stark raucht, in Wasser untersinkt und sich allmälig in Oxalsäure umsetzt. Um sie von beigemengtem PCl_5 zu befreien, wurde sie mit etwas Wasser geschüttelt, schnell abgetrennt, über Schwefelsäure und Kalk getrocknet und wieder destillirt. Sie zeigte dann dieselben Eigenschaften. Eine Chlorbestimmung mittels Kalk ergab 56,2 p. c. Chlor, während das hypothetische Oxalylchlorid, $C_2O_2Cl_2$, 55,9 p. c. Chlor enthält. Dennoch lag keine einheitliche Substanz vor, indem es durch mehrmaliges Schütteln der Flüssigkeit mit Wasser gelang, Trichloressigsäureäthyläther, $CCl_3.CO_2.C_2H_5$, in reinem Zustande abzuscheiden. Derselbe wurde durch seine physikalischen Eigenschaften und durch eine Elementaranalyse constatirt; der Chlorgehalt des Trichloressigsäureäthers ist dem des Oxalylchlorides sehr nahe und beträgt 55,6 p. c. Chlor.

Mithin wurde bei der Einwirkung von PCl_5 auf Chloroxalsäureäther die Bildung von Trichloressigsäureäther constatirt, indem der Sauerstoff der Gruppe — COCl durch 2 Cl ersetzt wird. Es liegt also ein Uebergang einer zweibasischen Säure zu einer einbasischen mit gleichviel Kohlenstoffatomen vor, und dürfte es von Interesse sein, das Verhalten der Aether anderer zweibasischer Säuren, speciell der Bernsteinsäure, gegen PCl_5 zu untersuchen. Ob neben Trichloressigsäureäther auch Oxalylchlorid gebildet wird, wie es allen Anschein hat, muss durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. (Naturf.-Vers. zu München 1877. 139.)

Die Boraxgewinnung in Amerika, von E. DURAND. Unter den Industriezweigen, welche den Borax verwenden, nimmt die Glasfabrication und die Keramik die hervorragendste Stelle ein, und zwar deshalb, weil er die Eigenschaft besitzt, bei hoher Temperatur Metalloxyde aufzulösen u. durchsichtiges Gas zu bilden, dessen Farbe von dem Metalle abhängt, welches dabei verwendet wurde. Auch bei der Emailfabrication, beim Steingutglasiren und bei Strass findet Borax umfangreiche Verwendung. In den grossen Glas- und Porcellanfabriken Europas war seine Benutzung nur durch den hohen Preis desselben eine beschränkte, so lange die Hauptbezugsquelle Italien war. Durch die Entdeckung der Boraxfelder im westlichen Amerika ist diese Einschränkung der Hauptsache nach fortgefallen, so dass augenblicklich die Anwendung des Borax schnell gestiegen ist und die Einfuhr desselben aus jenen Gegenden allgemach einen sehr wichtigen Handelszweig zu bilden verspricht.

Folgende Mittheilungen über die Behandlung der Boraxfelder von Californien und Nevada hat der Vf., gestützt auf seine mehrjährigen Erfahrungen in der Boraxgewinnung, gegeben.

Die verschiedenen Borsäureverbindungen, welche vorzugsweise gefunden werden, sind: Natriumborat und mehrere Kalkborate, als Hayesin oder Ulexit, Kryptomorphit und Datolith. Die Hauptlager bilden eine Art Gürtel in dem Erdreiche, welches, vulkanischen Ursprunges, die Sierra Nevada im Norden und Osten umgiebt. Diese Gegend ist reich an heissen Quellen, von denen einige salzhaltige Schwefelquellen sind, und kann die Entstehung des Borax, welcher in den Salzlagern der Thäler gefunden wird, auf zweierlei Weise gedeutet werden, entweder indem man annimmt, dass die tiefen Quellen Borsäure oder Borax in Lösung enthielten, oder dass das Wasser eines grossen Beckens sich in ein kleineres ergoss und hier in einer weit hinter uns liegenden Zeitperiode Borax aufspeicherte. Die zweite Annahme ist die wahrscheinlichere, weil die Salze, welche den Borax begleiten (Magnesiumsulphat, Chlormagnesium u. andere Magnesiumsalze) in grossen Mengen in den angrenzenden Bergen vorkommen. Der borsaure Kalk in den Lagern ist wahrscheinlich durch doppelte Zersetzung entstanden. Er tritt an der Oberfläche in Krusten auf, im Boden kommt

er in Klumpen von jeder Grösse vor, welche zuweilen über 2 k wiegen und das Borat in langen seidenen Fasern oder als amorphes Pulver, gemischt mit Sand und Natriumverbindungen, enthalten. Der an der Oberfläche gewonnene Borax besteht aus kleinen, gelblich weiss gefärbten Krystallen, welche einen schwach süsslichen und ganz angenehmen Geschmack haben, der wahrscheinlich durch organische Substanzen verursacht wird, da er nach der Reinigung verschwindet.

Eine dünne Stahlschaufel mit scharfer Kante dient zum Sammeln des Salzes, welches mittels Karren auf ein flaches, über grossen hölzernen Bottichen von etwa 16 cbm Inhalt befindliches Dach geschafft wird. Von hier aus wird der Borax in die Bottiche, welche vorher mit Wasser gefüllt und durch directen Dampf zum Sieden erhitzt wurden, hineingeschaufelt, bis die Spindel 23° B. zeigt. Diese Concentration würde zu gross sein, wenn reiner Borax vorläge; allein die beigemengten Verunreinigungen (Natriumsulphat und Steinsalz), der Schlamm und der suspendirte borsaure Kalk vergrössern das spec. Gewicht bedeutend. Ist die oben angegebene Concentration erreicht, so überlässt man die Lösung der Ruhe, schöpft die Unreinigkeiten ab, welche oben schwimmen und leitet die Flüssigkeit durch Kautschukschläuche in Krystallisationsgefässe. Diese letzteren sind Kästen von fast 3 m Länge, 2 m Höhe und 1 m Breite. Die Flüssigkeit kühlt sich langsam in einem Zeitraume von etwa 10 Tagen auf 25° ab. Hierauf öffnet man einen Zapfen am unteren Ende des Kastens und entfernt die Mutterlauge, den Schlamm und die grossen Boraxkrystalle, welche sich durch Aneinanderlagerung kleiner Krystalle gebildet haben. Diese Krystalle wäscht man mit der Mutterlauge in ein anderes Gefäss, indem man sie in einem langen, mit Wasser gefüllten Trog mit einem Rührer durcharbeitet, und krystallisirt sie später um. Auf dem Boden des Krystallisationsgefässes befindet sich eine Boraxschicht von etwa 15 mm Dicke, welche mit der Hane ausgebrochen wird. Jetzt lässt man das Salz 3 bis 4 Tage auf flachen Dächern trocknen und füllt es zu 75 k in geeignete Säcke.

Die Entfernung von Columbus in Nevada (einem Hauptlager) bis nach Wadsworth, der nächsten Central-Pacific-Bahnstation, beträgt etwa 580 km in einer uncultivirten Gegend. Als Transportmittel dient ein Zug aus drei Wagen, deren Deichseln mit einander verkuppelt sind, und vor welchen 24 Maulesel gespannt werden. Kommt man an einige schwierige Stellen, so trennt man die drei Wagen und führt sie einzeln über das vorliegende Hinderniss, so dass man über 30 t mit einer Ladung fortschafft. Die Fracht für diese Reise erhöht die Kosten des Borax um etwa 12 Pf. für 1 k. Von Wadsworth nach San Francisco beträgt sie ebenfalls 12 Pf. und von da bis New-York stellen sich die Transportkosten auch nur auf 12 Pf. Die monatliche Production des Borax in Californien und Nevada schätzt man auf 200 t. (Bull. Soc. d'Encour. [3] 4. 444; Pol. J. 227. 561.)

Technische Notizen.

Erzeugung von Silicium-Metallen, von J. Hollway. (Engl. Pat.) Mangan- oder Eisenerze werden mit Kieselsäure oder kieselhaltigen Stoffen, Bitumen und Kohle innig gemischt und vercoakt. Erforderlichen Falles werden Kalk, Thonerde und dergl. Körper, die zur Schlackenbildung Veranlassung geben würden, aus den Materialien vorher entfernt. Beim Schmelzen reducirt dann der innig angelagerte Kohlenstoff die Kieselsäure sowohl wie die Metalloxyde und veranlasst die Bildung der Siliciumlegirung. (Ber. Chem. Ges. 11. 525.)

Darstellung einer Nickellösung für galvanische Vernickelungen, nach J. Unwin. (Engl. Pat.) Nickel wird in einem Gemische von 3 Vol. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), 1 Vol. Schwefelsäure (1,85 spec. Gew.) und 4 Vol. Wasser gelöst und die Lösung mit einem grossen Ueberschusse einer conc. Lösung von Ammoniumsulphat vermischt, worauf das Doppelsalz in krystallinischem Zustande ausfällt. Diese wird nochmals gelöst und durch Ammoniumsulphat von Neuem gefällt. Von diesem Salze stellt man eine schwach saure oder alkalische wässerige Lösung von 1,03 spec. Gew. her und benutzt diese als Vernickelungsbad. (Ber. Chem. Ges. 11. 525.)

Apparat mit Rührwerk zur Herstellung trocknen Chlorkalkes, von E. Malétra. Deutsches Patent.) (Ber. Chem. Ges 11. 997.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

Hierzu eine literarische Beilage von **Eduard Besold** in Erlangen.

№ 29. **Chemisches** 17. Juli 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber das optische Drehungsvermögen flüssiger und gelöster Substanzen von O. Hesse. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

K. Zöppritz, *Hydrodynamische Probleme in Beziehung zur Theorie der Meeresströmungen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 582.)

A. Ritter, Notiz über zwei Modelle der *Temperaturfläche des Wassers.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 614.)

K. Schering, Ueber die *Reibungsströme.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 465.)

K. Antolik, Ueber das *Gleiten elektrischer Funken und über die Ausgleichungsstelle in der Schlagweite.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 483.)

E. Edlund, Bemerkungen über *die beim Ausströmen der Flüssigkeiten durch Röhren entstehende elektromotorische Kraft.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 489.)

A. Ladenburg, Untersuchungen über den *absoluten Siedepunkt.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 818.)

Laurent, Ueber ein *neues Saccharimeter oder Polarimeter.* (Journ. Pharm. Chim. [4] **27**. 340.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Troost, Neue Methode zur *Bestimmung des Aequivalentvolumens flüchtiger Substanzen; Aequivalent des Chloralhydratdampfes.* Ausführl. Abhandlung. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 407; C.-Bl. 1877. 331. 695.)

D. Gernez, Untersuchungen über die *Krystallisation gesättigter Lösungen.* (Ann. de l'éc. norm. [2] **6**. 1; Beibl. **2**. 242.)

Jul. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen.* Die *Lösungswärme der Nitrate, Sulphate, Dithionate und einiger anderen Salze.* Die erste Spalte der folgenden Tabelle enthält die Molecularformel des betreffenden Salzes, für welche die Lösungswärme berechnet ist. Die zweite Spalte enthält die Wassermenge der sich bildenden Lösung in Molekülen ausgedrückt; die zur Lösung der Salze benutzte Wassermenge ist demnach bei den wasserhaltigen Salzen um diejenige des Salzes geringer als bei der Lösung von wasserfreien Salzen. Wenn z. B. für SrN_2O_6 und $SrN_2O_6 + 4H_2O$ die Wassermenge der Lösung 400 Mol. beträgt, so ist die zur Lösung des letztgenannten Salzes benutzte Wassermenge nur 396 Mol., weil das Krystallwasser den Rest giebt. Die dritte Spalte enthält die Lösungswärme des Salzes bei der Temperatur des Versuches, welche bei allen Versuchen des Vf's. sich nicht weit von 18° entfernt. Die vierte Spalte enthält das Resultat der Analyse der wasserhaltigen Salze, indem die in den Salzen gefundene Anzahl Wassermoleküle angegeben ist. Es ist genau darauf Acht gegeben worden, dass der Wassergehalt des Salzes nicht kleiner als der normale werde, weil sonst das Resultat sehr ungenau wird.

Formel	Wassermolek. der Lösung	Lösungsw. bei 18° C.	Wassermolek. nach d. Analys.	Formel	Wassermolek. der Lösung	Lösungsw. bei 18° C.	Wassermolek. nach d. Analys.
KNO_3	200	— 8520c		$ZnSO_4$	400	+18430c	
$KClO_3$	400	—10040		$ZnSO_4.H_2O$	400	+ 9950	
$KBrO_3$	200	— 9760		$ZnSO_4.7H_2O$	400	— 4200	7,00
K_2CO_3	400	+ 6490		$ZnN_2O_6.6H_2O$	400	— 5840	5,94
$K_2CO_3.^1/_2H_2O$	400	+ 4280	0,507	$ZnS_2O_6.6H_2O$	400	— 2420	6,09
$K_2CO_3.^8/_2H_2O$	400	— 380	1,550				
K_2SO_4	400	— 6380		$CdSO_4$	400	+10740	
$K_2S_2O_6$	500	—13010		$CdSO_4.H_2O$	400	+ 6050	
$K_2S_3O_6$	500	—12460		$CdSO_4.^8/_3H_2O$	400	+ 2660	2,66
$K_2S_4O_6$	500	—13150		$CdN_2O_6.H_2O$	400	+ 4180	1,00
$K_2Cr_2O_7$	400	—16700		$CdN_2O_6.4H_2O$	400	— 5040	4,19
$K_2Mn_2O_8$	1000	—20790					
				$MnSO_4$	400	+13790	
$NaNO_3$	200	— 5030		$MnSO_4.H_2O$	400	+ 7820	
Na_2CO_3	400	+ 5640		$MnSO_4.5H_2O$	400	+ 40	5,02
$Na_2CO_3.H_2O$	400	+ 2250	1,00	$MnS_2O_6.6H_2O$	400	— 1930	6,04
$Na_2CO_3.2H_2O$	400	— 70					
$Na_2CO_3.10H_2O$	400	—16160	10,03	$FeSO_4.7H_2O$	400	— 4510	
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	400	—11570					
Na_2SO_4	400	+ 460	g. Salz*	$CoSO_4.7H_2O$	800	— 3570	7,10
	400	+ 170	v. Salz*	$CoN_2O_6.6H_2O$	400	— 4960	6,08
$Na_2SO_4.H_2O$	400	— 1900					
$Na_2SO_4.10H_2O$	400	—18760	10,00	$NiSO_4.7H_2O$	800	— 4250	7,03
Na_2HPO_4	400	+ 5640		$NiN_2O_6.6H_2O$	400	— 7470	5,93
$Na_2HPO_4.2H_2O$	400	— 390		$NiS_2O_6.6H_2O$	400	— 2420	6,08
$Na_2HPO_4.12H_2O$	400	—22830	12,09				
$Na_2AmHPO_4.4H_2O$	800	—10750		$CuSO_4$	400	+15800	
$Na_2S_2O_6$	400	— 5370		$CuSO_4.H_2O$	400	+ 9320	
$Na_2S_2O_6.2H_2O$	400	—11650	2,13	$CuSO_4.5H_2O$	400	— 2750	5,00
$Na_4P_2O_7$	800	+11850		$CuN_2O_6.6H_2O$	400	—10710	6,01
$Na_4P_2O_7.10H_2O$	800	—11670	10,27	$CuS_2O_6.5H_2O$	400	— 4870	5,00
$LiNO_3$	100	+ 300		PbN_2O_6	400	— 7610	
Li_2SO_4	200	+ 6050		$PbS_2O_6.4H_2O$	400	— 8540	4,14
$Li_2SO_4.H_2O$	400	+ 3410	1,10				
				$TlNO_3$	300	— 9970	
$BaSO_4$	—	— 5580		Tl_2SO_4	800	— 8280	
BaN_2O_6	400	— 9400					
$BaCl_2O_6 + H_2O$	600	—11240		$AgNO_3$	200	— 5440	
$BaS_2O_6.2H_2O$	400	— 6930	2,00	Ag_2SO_4	1400	— 4480	
$Ba(PO_2H_2)_2.H_2O$	800	+ 290		$Ag_2S_2O_6.2H_2O$	400	—10360	2,38
$Ba(C_2H_5SO_4)_2.2H_2O$	800	— 4970					
				$BeSO_4.4H_2O$	400	+ 1100	4,00
SrN_2O_6	400	— 4620					
$SrN_2O_6.4H_2O$	400	—12300	4,02	$Y_2(SO_4)_3.8H_2O$	1200	+10680	8,04
$SrS_2O_6 + 4H_2O$	400	— 9250	4,16				
				$Di_2(SO_4)_3.8H_2O$	1200	+ 6320	8,82
CaN_2O_6	400	+ 3950					
$CaN_2O_6.4H_2O$	400	— 7250	4,20	$Ce_2(SO_4)_3.4,4H_2O$	1200	+16130	4,38
$CaS_2O_6.4H_2O$	400	— 7970	4,14				
				$AmNO_3$	200	— 6320	
$MgSO_4$	400	+20280		Am_2SO_4	400	— 2370	
$MgSO_4.H_2O$	400	+13300					
$MgSO_4.7H_2O$	400	— 3800	7,00				
$MgN_2O_6.6H_2O$	400	— 4220	6,06				
$MgS_2O_6.6H_2O$	400	— 2960	6,22				

* Geschmolzenes Salz; verwittertes Salz.

Theoretische Betrachtungen über die Lösungswärme der Amphid- und der Haloidsalze. Die wasserfreien Salze zeigen bald eine positive, bald eine negative Lösungswärme, und zwar gelten für die Salze ganz dieselben Gesetze, wie für die Haloidverbindungen, wenigstens soweit die Untersuchung durchgeführt ist. Die in der vorhergehenden Abhandlung über die Lösungswärme der Haloidverbindungen (S. 241) entwickelten Sätze können deshalb folgende allgemeine Form erhalten:

a. Diejenigen wasserfreien Salze, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwickelung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (od. werden vollständig zersetzt).

b. Diejenigen Salze, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche keine krystallisirten Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht vollständig zersetzt werden), lösen sich mit Wärmeabsorption in Wasser.

Die Umkehrung des letzten Satzes ist ebenso wenig für die Salze, als für die Haloidverbindungen gestattet; d. h. man darf nicht annehmen, dass eine wasserfreie Verbindung, die sich mit Wärmeabsorption in Wasser löst, keine Verbindungen mit Wasser bildet, denn es giebt einige Verbindungen, z. B. NaBr, SrN_2O_6 u. $Na_2S_2O_6$, die sich sowohl mit Wärmeabsorption in Wasser lösen, als auch mit diesem krystallisirte Verbindungen bilden. Die positive Lösungswärme ist aber stets ein Kennzeichen einer Affinität zum Wasser, welche Verbindungen mit demselben hervorbringen kann.

Die Kaliumsalze sind grösstentheils wasserfrei; selbst die Kalisalze der Chlorsäure u. der Thionsäuren, welche Säuren sonst nur wasserhaltige Salze bilden, sind wasserfrei. Die Lösungswärme der Kalisalze ist deshalb gewöhnlich stark negativ. Von den untersuchten 10 Kalisalzen hat nur das Kaliumcarbonat als wasserfreies Salz eine positive Lösungswärme, verbindet sich aber auch leicht mit Wasser.

Die Natriumsalze zeigen eine grössere Affinität für Wasser als die Kaliumsalze, und es giebt deshalb mehrere wasserfreie Natriumsalze, die sich mit Wärmeentwickelung in Wasser lösen; z. B. das kohlensaure, das schwefelsaure, das phosphorsaure, das pyrophosphorsaure, das borsaure Salz.

Die wasserfreien Salze der Metalle der Magnesiumgruppe haben alle eine positive Lösungswärme und verbinden sich leicht mit Wasser, während viele Salze des Bleies, des Thalliums und Silbers keine Hydrate bilden und sich deshalb mit Wärmeabsorption lösen.

Von den wasserhaltigen Salzen löst sich die Mehrzahl mit Wärmeabsorption, doch giebt es viele, die sich mit Wärmeentwickelung lösen. Es scheint dieses darauf hinzudeuten, dass sie nicht mit Wasser gesättigt sind und dass wasserreichere Verbindungen noch darzustellen sind. Positive Lösungswärme besitzen z. B. $Li_2SO_4.H_2O$, $BeSO_4.4H_2O$, die Sulphate des Yttriums, Didyms und Ceriums. Beim $MnSO_4.5H_2O$ ist die Lösungswärme schwach positiv (+40°); bekanntlich existirt aber eine wasserreichere Verbindung, $MnSO_4.7H_2O$.

Die Wärmetönung der Hydratbildung der Salze ist selbstverständlich sehr verschieden gross, theils von der Anzahl Wassermoleküle, theils von der Natur des Salzes abhängig; sie resultirt bekanntlich als Differenz zwischen der Lösungswärme des wasserfreien u. des wasserhaltigen Salzes, und in der Art sind die folgenden Zahlen berechnet.

	Hydratwärme		Hydratwärme
$(Na_2HPO_4, 12H_2O)$	28470°	$(MnSO_4, 5H_2O)$	13750°
$(Na_4P_2O_7, 10H_2O)$	23520	$(CaN_2O_6, 4H_2O)$	11200
$(Na_2CO_3, 10H_2O)$	21800	$(SrN_2O_6, 4H_2O)$	7680
$(Na_2SO_4, 10H_2O)$	19220	$(CdSO_4, {}^3/_2H_2O)$	8080
$(MgSO_4, 7H_2O)$	24070	$(Na_2S_2O_6, 2H_2O)$	6280
$(ZnSO_4, 7H_2O)$	22660	$(K_2CO_3, {}^3/_2H_2O)$	6870
$(CuSO_4, 5H_2O)$	18550	(Li_2SO_4, H_2O)	2640

Die Salze sind nach der Anzahl Wassermoleküle, welche sie binden, geordnet. Die Wärmetönung der Hydratbildung steigt mit der Anzahl Wassermoleküle, welche gebunden werden, weil das Wasser aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht; aber gleichzeitig hat auch die Natur des Salzes einen Einfluss auf die Grösse derselben.

Regelmässigkeiten in der Grösse der Lösungswärme der Salze sind anscheinend nicht zugegen, doch zeigt sich bei einer näheren Untersuchung, dass solche bestehen; sie zeigen sich nämlich nicht in der absoluten Grösse, sondern in den Differenzen der Lösungswärme verwandter Salze. Schon früher hat Vf. darauf aufmerksam gemacht, dass die Differenz der Lösungswärme gleicher Aequivalente der wasserfreien Nitrate und Sulphate des Kaliums, Natriums, Thalliums und Ammoniums annähernd dieselbe ist, nämlich:

	R = K	R = Na	R = Tl	R = NH_4
R_2SO_4	— 6380c	+ 460c	— 8280c	— 2370c
$R_2N_2O_6$	—17400	—10060	—19940	—12640
Differenz	10660	10520	11660	10270c

Die Haloidverbindungen zeigen aber grosse Regelmässigkeit in der Differenz der Lösungswärme analoger Verbindungen; schon früher (Abhandlung XXIV) hat Vf. darauf aufmerksam gemacht, zeigt aber hier diese Regelmässigkeiten in grösserer Ausdehnung.

Kalium und Natrium. Die Lösungswärme der Natriumverbindungen ist stets grösser, d. h. sie ist weniger stark negativ oder stärker positiv als diejenige der Kaliumverbindungen. Die speciellen Werthe sind in früheren Tafeln enthalten (a. a. O.); Vf. giebt hier nur die fraglichen Differenzen der Lösungswärme:

$$Na_2Cl_2 - K_2Cl_2 = 6520 = 2.3260^c$$
$$Na_2Br_2 - K_2Br_2 = 9780 = 3.3260$$
$$Na_2J_2 - K_2J_2 = 12660 = 4.3165$$
$$Na_2PtCl_6 - K_2PtCl_6 = 22300 = 7.3186$$
$$Na_2PtBr_6 - K_2PtBr_6 = 22250 = 7.3179.$$

Die Differenz zwischen der Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Natriums und derjenigen der Kaliumverbindungen verhält sich demnach wie 2:3:4.

Blei und Silber. In einer Abhandlung über die Neutralisation hat Vf. die Lösungswärme der Haloidverbindungen des Bleies und des Silbers angegeben. Aus diesen folgt nun als Differenz der Lösungswärme:

$$PbCl_2 - Ag_2Cl_2 = 24900 = 4.6225^c$$
$$PbBr_2 - Ag_2Br_2 = 30160 = 5.6032$$
$$PbJ_2 - Ag_2J_2 = 36400 = 6.6067.$$

Die Differenzen der Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleies und derjenigen des Silbers verhalten sich demnach wie 4:5:6, und die Constante ist etwa das Doppelte derjenigen, welche Natrium und Kalium zeigten. Wenn man sich erinnert, dass nur die Lösungswärme des Chlorbleies und des Brombleies direct gemessen ist, während die übrigen vier Werthe in theoretischer Art abgeleitet sind (vergl. die besprochene Abhandlung), darf wohl die sich hier herausstellende Analogie als eine Stütze für die Richtigkeit der Schlüsse dienen, welche den Vf. zur Berechnung der Lösungswärme des Jodbleies und des Chlor-, Brom- und Jodsilbers leiteten.

Lithium und Natrium. Von den Haloidverbindungen des Lithiums hat Vf. nur das Chlorlithium untersucht; die Differenz zwischen der Lösungswärme desselben und derjenigen des Chlornatriums ist:

$$Li_2Cl_2 - Na_2Cl_2 = 19240 = 6.3207^c$$
$$Na_2Cl_2 - K_2Cl_2 = 6520 = 2.3260.$$

Die Differenz ist demnach das Dreifache derjenigen, welche zwischen Chlornatrium u. Chlorkalium stattfindet.

Magnesium, *Calcium*, *Strontium* und *Barium*. Die Differenz der Lösungswärme der wasserfreien Chlorverbindungen ist folgende:

$$MgCl_2 - CaCl_2 = 18510 = 6.3085^c$$
$$CaCl_2 - SrCl_2 = 6270 = 2.3135$$
$$SrCl_2 - BaCl_2 = 9070 = 3.3023.$$

Für wasserhaltige Verbindungen mit derselben Anzahl Wassermoleküle findet man:

$$CaCl_2.6H_2O - SrCl_2\,6H_2O = 3160 = 1.3160^c$$
$$CaBr_2.6H_2O - SrBr_2.6H_2O = 6110 = 2.3055.$$

Kupfer, *Barium* und *Zinn* zeigen folgende Differenzen:

$$CuCl_2 - BaCl_2 = 9010 = 3.3003^c$$
$$CuBr_2 - BaBr_2 = 3270 = 1.3270$$
$$CuCl_2.2H_2O - BaCl_2.2H_2O = 9140 = 3.3047$$
$$CuCl_2.2H_2O - SnCl_2.2H_2O = 9280 = 3.3193.$$

Zink und *Cadmium*. Die Lösungswärme der Haloidverbindungen des Zinks ist bedeutend grösser als diejenige der Cadmiumverbindungen. Die Differenzen sind die folgenden:

$$ZnCl_2 - CdCl_2 = 12620 = 4.3155^c$$
$$ZnBr_2 - CdBr_2 = 14590$$
$$ZnJ_2 - CdJ_2 = 12270 = 4.3068.$$

Aluminium, *Eisen* und *Gold*. Die Lösungswärme der Chloride dieser Metalle, R_2Cl_6, ist 153690, 63360 und 7900^c, und die Differenzen:

$$Al_2Cl_6 - Fe_2Cl_6 = 90330 = 5.18066 = 30.3011^c$$
$$Fe_2Cl_6 - Au_2Cl_6 = 54460 = 3.18153 = 18.3025.$$

Die Differenzen verhalten sich demnach wie 5:3 oder sind das Dreissig- und Achtzehnfache der Constanten.

Phosphor, *Arsen und Antimon*. Auch bei den Trichloriden dieser Körper zeigt sich ein ähnliches Verhalten:

$$PCl_3 - AsCl_3 = 47560 = 5.9512 = 15.3171^c$$
$$AsCl_3 - SbCl_3 = 9410 = 1.9410 = 3.3137.$$

Die Differenzen verhalten sich hier wie 5:1, oder sind das Fünfzehn- und Dreifache der Constanten. Obgleich man bis jetzt über die Ursache und die Natur der Wärmetönung bei den chemischen Processen fast ganz unwissend ist und man deshalb auch keine Erklärung bezüglich der Ursache der oft hervortretenden Regelmässigkeiten in der Wärmetönung geben kann, so ist es doch zweckmässig, auf solche Phänomene aufmerksam zu machen. Jedenfalls fördert es die Wissenschaft mehr, die Anzahl solcher eigenthümlichen Phänomene zu vermehren, als auf einigen wenigen derselben unreife Hypothesen zu bauen. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 165.)

3. Anorganische Chemie.

T. Bayley, Ueber das *Verhalten von Metallsalzlösungen zu Filtrirpapier und über den Nachweis von Cadmium*. Vf. stellte durch quantitative Versuche fest, dass Filtrirpapier die Fähigkeit hat, Silbersalze ihren Lösungen zu entziehen. Einige Versuche, welche von Weston ausgeführt wurden, zeigten, dass dieselbe Beziehung auch zwischen Quecksilbersalzen und Fliesspapier besteht. Vf. untersuchte sodann den Vorgang, welcher eintritt, wenn man Salzlösungen auf Filtrirpapier tropft, und stellte den Umfang, bis zu welchem die Wirkung stattfindet, durch Schwefelwasserstoff fest. In einigen Fällen concentrirt sich die Lösung in der Mitte des feuchten Fleckes, in anderen wiederum in einem Ringe an der Peripherie desselben. Der Grad der Verdünnung, die Temperatur und die Art des Papieres haben einen Einfluss auf den Vorgang. Bei einer conc. Lösung von Kupfersulphat z. B. vertheilte sich das Kupfersalz über den ganzen Fleck; bei einer verdünnten dagegen concentrirte sich das Metall im Centrum. Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalzlösungen in mässiger Concentration gaben einen grossen Ring, welcher kein Metall enthielt, während Kupfer-, Nickel- und besonders Cadmiumsalze weit mehr verdünnt werden mussten, um dasselbe Verhalten zu zeigen. Diese Eigenschaft des Cadmiums, sich über den ganzen Fleck des Tropfens auszubreiten, ist so ausgesprochen, dass sie zur Auffindung dieses Metalles bei Gegenwart von anderen Metallen, welche mit Schwefelwasserstoff schwarze Niederschläge geben, dienen kann. Setzt man nämlich einen von einer solchen gemischten Salzlösung erzeugten feuchten Fleck der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus, so färbt sich derselbe in der Mitte schwarz und ist am Rande umgeben von einem gelben Ringe. (Chem. N. **37**. 211.)

G. St. Johnson, Ueber gewisse *Polyjodide*. (J. Chem. Soc. **33**. 183; C.-Bl. 1878. 316.)

M. M. P. Muir, Ueber *Wismuthverbindungen*. 7. Thl. (J. Chem. Soc. **33**. 192; C.-Bl. 1878. 370.)

C. G. Lindbom, Ueber die *Cyanverbindungen des Goldes*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **29**. 416; C.-Bl. 1877. 786.)

E. Burcker, Ueber die *Darstellung des kohlensauren Uranoxydammoniaks und die Trennung des Eisen- und Uranoxydes*. Das kohlensaure Uranoxydammoniak, zuerst von Péligot dargestellt und dann von Ebelmen genauer untersucht, wird bekanntlich durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit Ammoniak, Digeriren des ausgewaschenen Niederschlages mit Ammoniumsesquicarbonat bei 60—70°, Filtriren und Abkühlung der Lösung erhalten, wobei das Salz auskrystallisirt. Rascher kommt man auf folgende Weise zum Ziele. Eine Lösung von salpeters. Uranoxyd wird mit einer Lösung von Ammoniumsesquicarbonat, welche freies Ammoniak enthält, behandelt. Der Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, löst sich durch Zusatz grosser Mengen des Ammoniak-

salzes. Man filtrirt und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Nach Verlauf einer kurzen Zeit krystallisirt das Doppelsalz aus und bedeckt mit schönen gelben Krystallen die Wände des Gefässes. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist identisch mit der von Péligot und Ebelmen untersuchten Verbindung. Auch sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider gleich. Vf. hat sich ferner überzeugt, dass sich das Doppelcarbonat auch bildet, wenn man die Lösung eines Uransalzes mit einer überschüssigen conc. Lösung von Ammoniumsesquicarbonat, welche kein freies Ammoniak enthält, behandelt: Die Krystalle scheiden sich wie vorher aus der Lösung ab, wenn dieselbe freiwillig verdunstet, und sind mit den vorigen identisch. — Dieser letztere Umstand ist in analytischer Hinsicht wichtig, wenn es sich darum handelt, Eisen von Uran zu trennen. Diese Trennung geschieht meist durch Behandlung der gemischten Lösung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak. Hierbei bleibt das Uran in Lösung, während sich das Eisen als Sesquioxyhydrat, welches ein wenig Kohlensäure enthält, niederschlägt. Nun aber geschieht es oft, dass die Lösung Krystalle von Uranammoniumcarbonat absetzt, welche sich dem Eisenniederschlage beimischen; wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser und ihrer Unlöslichkeit in Alkohol und Aether ist es fast unmöglich, sie von dem Eisensesquioxyd zu trennen. Eine scharfe Trennung beider Metalle ist also auf diesem Wege unmöglich. Vf. hat immer gute Resultate erhalten, wenn er nach der schon von Rose beschriebenen Methode verfuhr, welche darin besteht, die gemischte Lösung durch Ammoniak zu fällen, den geglühten Niederschlag zu wägen und dann im Wasserstoffstrome zu erhitzen, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, wobei sich metallisches Eisen und Uranoxydul bilden. Man behandelt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welcher das Eisen löst und das Uranoxydul unverändert lässt. Aus der salzsauren Lösung fällt man dann das Eisen etc. (J. Pharm. Chim. [4] **27**. 347.)

4. Organische Chemie.

Ed. Linnemann, Ueber das *Verhalten des Propylglykols bei höherer Temperatur*. Der Propylglykol zerfällt bei starkem Erhitzen mit Wasser gerade so wie der Isobutylglykol: er liefert unter Wasserabspaltung Propylaldehyd, während der Isobutylglykol nach Nevols Isobutylaldehyd giebt. Hierdurch lässt sich nun das von dem Vf. schon früher (1872. 95) beobachtete Auftreten von Propylaldehyd beim Erhitzen von Propylchlorid mit Wasser ohne Schwierigkeit dadurch erklären, dass sich zuvörderst Propylglykol bildet, welcher dann in den Aldehyd zerfällt. Das gleichzeitige Auftreten von Aceton bei dieser Reaction kann dann in keiner Beziehung zur Glykolbildung stehen, man muss vielmehr annehmen, dass gleichzeitig ein Theil des Propylenchlorids Monochlorpropylen erzeugt und dieses, wie Vf. nachgewiesen hat, mit Wasser Aceton liefert. Der Verlauf der Umsetzung von Propylenchlorid und Wasser wäre demnach durch folgende Gleichungen gegeben:

$$CH_3.CHCl.CH_2Cl + 2HOH = 2HCl + CH_3.CH(OH).CH_2(OH);$$
$$CH_3.CH(OH)CH_2(OH) - H_2O = CH_3.CH_2.COH;$$
$$CH_3.CHCl.CH_2Cl - HCl = CH_3.CCl.CH_2;$$
$$CH_3.CCl.CH_2 + HOH = HCl + CH_3.CO.CH_3.$$

Warum das Propylenbromid nur Aceton, aber kein Aldehyd liefert (a. a. O.), lässt sich vielleicht dahin beantworten, dass sich das Propylenbromid mit Wasser überhaupt nicht unter Glykolbildung umsetzt, sondern ausschliesslich in Monobrompropylen übergeht, welches letztere dann, wie Vf. gezeigt, die Quelle für das Aceton ist. (Ann. Chem. **192**. 61.)

R. Schiff und **G. Tassinari**, Ueber eine *Monobrompyroschleimsäure*, $C_4H_2BrO-COOH$. Dieselbe wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelösten Pyroschleimsäureäther und Behandlung des Productes mit alkoholischer Kalilauge. Bei der letzteren Reaction bildet sich noch eine bromfreie Säure, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_4HO-COOH$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 842.)

E. Demarçay, Ueber den *Isobutylacetessigester*. In einer vorhergehenden Mittheilung (S. 434) hat Vf. die Veränderungen beschrieben, welche der Monobromisobutylacetessigester durch die Einwirkung von alkohol. Kali erleidet. In der vorstehenden Notiz beschreibt er die Methoden, durch welche es gelingt, die Reactionsproducte darzustellen und zu trennen. Isobutylacetessigester wird mit dem gleichen Gewichte Eis gemischt, auf $-20°$ abgekühlt und mit kleinen Portionen Brom versetzt, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur sich nicht über $-5°$ erhebt. Nachdem alles Brom hinzugesetzt ist, lässt man die Flüssigkeit sich erwärmen, wobei sie sich bald entfärbt. Hat man nicht genügend abgekühlt, so erhält man fast gar keine Heptinsäure, wohl aber viel Capronsäure und braune syrupartige Flüssigkeiten, welche Glykolsäure enthalten. Der Monobromäther wird alsdann allmälig in überschüssiges concentrirtes alkoholisches Kali gegossen. Nach Beendigung der Reaction destillirt man den Alkohol im Wasserdampfstrome. Das Aceton $C_7H_{14}O$, welches mit dem Alkohol übergeht, kann davon leicht durch fractionirte Destillation getrennt werden. Die vom Alkohol befreite Flüssigkeit wird mit einem schwachen Ueberschusse von Chlorwasser-

stoff behandelt, wodurch sich ein Oel abscheidet; man verdünnt mit Wasser und destillirt das Ganze, bis fast nur noch Wasser übergeht. Das Destillat wird mit Natron neutralisirt, durch Abdampfen auf ein geringes Volum gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch man ein auf Wasser schwimmendes Oel erhält, welches eine Mischung von Capronsäure und Methylisobutylglycerinsäure ist, während die Essigsäure mit geringen Mengen der beiden erstgenannten Säuren in der wässerigen Flüssigkeit bleibt. Man kann diese Säuren zum Theil durch fractionirte Destillation trennen. Die Isobutylmethylglycerinsäure wird zwar in nicht unbedeutender Menge von der Capronsäure mit übergerissen, bleibt aber doch zum grösseren Theile im Destillationsgefässe zurück und bildet hier eine dicke braune Masse, welche beim Erkalten hart wird und wahrscheinlich ein Anhydrid ist. Um die Trennung zu vollenden, kann man das Gemenge mit Schwefelsäure und Alkohol ätherificiren und den Aether durch Destillation fractioniren. Die Capronsäure hat die Eigenschaften, welche Rohn (S. 246) für die aus Isobutylacetessigester angiebt. Indessen hat Vf. ein Kalksalz dargestellt, welches $3H_2O$ enthält und aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt, ferner ein Barytsalz mit $2H_2O$, während nach Rohn beide Salze wasserfrei krystallisiren, was jedenfalls auf eine Verschiedenartigkeit der Umstände zurückzuführen ist, unter denen die Krystallisation erfolgte. Die Menge der Capronsäure variirt beträchtlich, je nach dem Verlauf der Reaction. Sie kann unter Umständen sehr unbedeutend sein. Die Isobutylmethylglycerinsäure bildet, aus einem ihrer Salze abgeschieden, eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit; in der Wärme verdickt sie sich, während ein Theil mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders in warmem. Ihr Barytsalz ist wasserfrei und krystallisirt in kleinen Nadeln. Das Kalksalz krystallisirt aus Alkohol ebenfalls wasserfrei in Form von Nadeln, welche mitunter sehr lang sind; es ist in warmem Wasser weniger leicht löslich als in kaltem, so dass die bei 10° gesättigte Lösung beim Erwärmen zu einer Gallerte gerinnt, welche aus kugelförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln besteht. Diese Eigenschaft macht es möglich, die Säure leicht in reinem Zustande zu erhalten. Die Heptinsäure Oxyheptinsäure und Glykolsäure bleiben gemischt mit braunen harzigen Producten in dem Wasser zurück, aus welchem durch Sieden die vorher genannten Säuren abgeschieden waren. Man extrahirt sie durch Aether, aus dem sie sich beim Verdampfen abscheiden. Um die Heptinsäure zu trennen, extrahirt man die krystallinische Masse mit siedendem Wasser, bis sich beim Abkühlen keine Krystalle mehr abscheiden. Diese Krystalle bestehen aus Heptinsäure, welche mit Oxyheptinsäure und einem öligen Körper (Isobutylmethylglycerinsäure) gemischt ist. Derselbe wird durch die Filterpumpe abgesaugt. Die Oxyheptinsäure wird durch Chloroform abgeschieden, in welchem die Heptinsäure unlöslich ist. Letztere wird endlich durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt. Die Ausbeute an Heptinsäure beträgt ungefähr $^1/_4$ der theoretischen Menge. Dieselbe bildet platte, mehrere Centimeter lange atlasglänzende, bei 151° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzende Nadeln, welche letztere sich bei stärkerem Erhitzen bräunt und schliesslich unter Sieden zersetzt. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $3C_7H_{10}O_3 + H_2O$. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blassbraune Färbung; sie ist eine sehr schwache Säure und zersetzt die Carbonate nur beim Erwärmen. Ihr Barytsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheidet sich aus concentrirten Lösungen in Form kleiner asbestähnlicher Nadeln ab von der Zusammensetzung $C_{21}H_{30}Ba O_7$. Nach dieser Formel könnte es scheinen, als müsste die Heptinsäure die Formel $C_{21}H_{32}O_7$ erhalten. Allein eine genauere Untersuchung lässt erkennen, dass das obige Molekül nur bei einigen weniger energischen Reactionen beständig ist, während es durch Brom, Phosphorchlorür etc. unter Abspaltuug des fundamentalen Moleküles $C_7H_{10}O_3$ zerstört wird. Diese Ansicht wird auch durch das Verhalten der *Oxyheptinsäure* unterstützt. Dieselbe erhält man leicht und in reichlichen Mengen durch die Zersetzung des Dibromisobutylmethylglycerinäthers durch alkoholisches Kali. Nachdem sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt ist, bildet sie perlmutterartige silberglänzende Krystalle, welche bei 185° schmelzen und die Zusammensetzung $3C_7H_{10}O_3 + H_2O$ haben. Durch PCl_5 wird sie in ein Oel übergeführt, welches in Wasser unlöslich und darin unveränderlich ist; durch dieses Verhalten ist es leicht, dasselbe von dem dabei entstandenen Phosphoroxychlorid zu trennen. Das Oel siedet bei 21° unter Zersetzung und scheint der Formel $C_7H_9OCl_3$ zu entsprechen. Mit Ammoniak setzt es sich in das entsprechende, bei 251° unter Zersetzung siedende Amid um und löst sich in Alkohol, erleidet aber dabei eine Veränderung. Dieser Reaction folgt unmittelbar eine andere, wenn man die Flüssigkeit nicht abkühlt. Wasser scheidet daraus den Aether $C_7H_9O_2OC_2H_5$ ab, welcher bei einem Drucke von 100 mm bei 129—130° und unter gewöhnlichem Drucke bei 230—240° unter Zersetzung siedet. Fügt man der alkoholischen Lösung dieses Chlorides zur Verhinderung der zweiten weiter gehenden Reaction Ammoniak hinzu, so erhält man durch Abdampfen ein zweites Amid in feinen mehrere Centimeter langen Nadeln, welche bei 87° schmelzen und die Formel $C_7H_9O_2NH_2$ haben. Der Alkohol scheint daher das Chlorid $C_7H_9O_2Cl$ zu geben, welches sich dann sowohl mit Alkohol als auch mit Ammoniak umsetzt.

Man sieht, dass bei diesen Reactionen Derivate der Gruppe $C_7H_{10}O_3$ entstehen, obgleich es nicht möglich war, letztere von ihrem Hydrate zu trennen. (C. r. **86**. 1135.)

O. Lehmann, Ueber die *physikalische Isomerie amidartiger Derivate des Hydroxylamins*. Vgl. 1877. 705. Von dem *Tribenzhydroxylamin* beobachtete Vf. 4 Modificationen. Die geschmolzene α-Modification kann leicht überkühlt werden. β schmilzt schwerer; beim Erkalten entsteht zunächst die Modification α, in der sich später β ausbildet. Wie gewöhnlich bei polymorphen Körpern, wandelt sich auch hier die leichter schmelzbare Modification α in die schwerer schmelzbare β um. Die γ-Modification ist sehr beständig; schmilzt man sie für sich und lässt erkalten, so bilden sich auch hier zuerst Sphärokrystalle von α aus, die feine Nadeln hervorwachsen lassen, welche sich krümmen, beim Dickerwerden wieder gerade strecken u. oft mit Heftigkeit zerspringen. δ besitzt den niedrigsten Schmelzpunkt u. ist die labilste Modification; diese erhielt zuerst Vf. aus der geschmolzenen α-Modification. (Z. f. Krystallogr. **1**. 627; Beibl. z. Ann. Phys. Chem. **2**. 208.)

J. Romeny, Ueber das *Methylenmethylamin*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 835.)

M. Seligsohn, Ueber *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Harnsäure, sowie von Ozon auf Caffein*. Vf. benutzte zu seinen Versuchen das concentrirte in England dargestellte Wasserstoffsuperoxyd und fand, dass die saure Reaction des Präparates durch Salzsäure bedingt ist, während es im Uebrigen rein und frei von fremdartigen Bestandtheilen (Baryt etc.) ist. Dieser geringe Gehalt von Salzsäure ist jedoch nur geeignet, die Haltbarkeit des Präparates zu erhöhen; gleichzeitig kann man sich durch die auf Salzsäure angestellte Reaction von der energischen Oxydationswirkung des Präparates überzeugen. Setzt man, nachdem durch Silberlösung in geringem Ueberschusse das Chlorsilber gefällt ist, Ammoniak hinzu, so tritt mit dem Moment, wo das Silber in Lösung geht, die durch Liebig (Ann. Chem. Pharm. **30**. 262) näher aufgeklärte Erscheinung von doppelt katalytischer Wirkung zu Tage: mit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes und Freiwerden des Sauerstoffes tritt Reduction des Silberoxydes ein. Den dabei frei werdenden Sauerstoff kann man in der pneumatischen Wanne in Reagenscylindern auffangen: ein darin versenkter glimmender Holzspan entzündet sich sofort unter kleiner Detonation. Als Vf. zuerst die gelb gefärbte (Guano-) Harnsäure mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte, machte sich neben starker Gasentwickelung ein angenehmer, ätherartiger Geruch bemerkbar, welcher bei Anwendung von reinem Präparate nicht auftrat; im letzteren Falle war aber die Gasentwickelung viel energischer. Hat sich die suspendirte Harnsäure in der Ruhe nach längerer Zeit auf den Boden des Reagensglases gesenkt, so treten bei der leisesten Berührung des Glases raketenartige Säulen vom Boden zur Oberfläche hin; unter kleinen leicht explosiven Stössen wird die zu Boden gesenkte Harnsäure aufgewühlt. Dieses Spiel setzt sich Tage lang fort und nimmt gegen Ende mehr und mehr an Energie ab. Neutralisirt man durch Titriren mit Natronlösung die Säure des Wasserstoffsuperoxydes bis zur schwachen Alkalescenz, so ist die Gasentwickelung noch stärker. — Vf. ist mit der näheren Erforschung dieses Gegenstandes beschäftigt. (Med. C.-Bl. **16**. 371. 386.)

H. Schiff, *Aldehydderivate von Aminen und Harnstoffen*. Vf. studirte das Verhalten des Glyoxals zu Anilin, Metatoluylendiamin und Benzidin, des Benzidins zu Acetaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol, Furfurol, Benzaldehyd und Salicylaldehyd und des Sulphobarnstoffes zu Oenanthol. (Ber. Chem. Ges. **11**. 830.)

K. H. Mertens, Ueber einige *neue Doppelverbindungen des Pikramids*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 843.)

C. Böttinger, Ueber eine *Base* $C_{19}H_{18}N_2$. Dieselbe wurde erhalten durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Anilin (vgl. S. 229). Vf. hat sie jetzt rein dargestellt und beschreibt ihr Verhalten. Ferner berichtet er über Versuche über die Einwirkung von Benzalchlorid auf Ammoniak, Dimethylanilin, Orthotoluidin und Paratoluidin. (Ber. Chem. Ges. **11**. 840.)

E. Wundt, *Derivate der Phenylendiamine*. (Vgl. Ladenburg 1875. 516; 1876. 246; 1877. 516). Orthophenylendiamin giebt mit Ameisensäure *Methenylorthophenylendiamin*, das eine schwache Base ist und mit Säuren Salze bildet. Meta- und Paraphenylendiamin verhalten sich anders. Mit Propionsäure erhitzt giebt das Orthophenylendiamin *Propenylphenylendiamin*, ebenfalls eine Base, die mit Säuren Salze bildet. (Ber. Chem. Ges. **11**. 826.)

Aug. Bernthsen, Zur Kenntniss der *Amidine und der Thiamide einbasischer organischer Säuren*. I. Ueber *Amidine einbasischer organischer Säuren*: 1. *Benzenylisodiphenylamidin*. $C_6H_5C(NH)N(C_6H_5)_2$; Verbindung desselben mit Säuren; Einwirkung von Wasser (Benzodiphenylamid), von Hitze (Benzonitril und Diphenylamin), von Jodmethyl (Benzenylisodiphenylmethylamidin), von Schwefelwasserstoff (Benzothiamid, Diphenylamin u. Benzodiphenylthiamid), von Schwefelkohlenstoff (Benzodiphenylthiamid und Sulphocyanwasserstoff); Base $C_{19}H_{18}N$. 2. *Aethenylisodiphenylamidin*, $CH_3—C(NH)N(C_6H_5)_2$, und dessen Salze. — II. Ueber die *Beziehungen zwischen den Thiamiden und den Amidinen*. Verhalten von Schwefelwasserstoff zu Benzenylmonophenylamidin (Anilin, Benzothiamid, Benzothianilid); Verhalten von Schwefelkohlenstoff (rhodanwasserstoffsaures Benzenylmonophenylamidin, Benzothianilid); Verhalten von α-Benzenyldiphenylamidin gegen Schwefelwasserstoff (Anilin, Benzothianilid) gegen Schwefelkohlenstoff (Carbothianilid, Phenylsenföl). Ver-

halten von Methenyldiphenylamidin gegen Schwefelwasserstoff (Anilin, Formothianilid); Aethenyldiphenylamidin gegen Schwefelwasserstoff (Acetothianilid); Benzenylisodiphenylamidin gegen Schwefelwasserstoff (Diphenylamin, Benzothiamid, Benzodiphenylthiamid); dasselbe gegen Schwefelkohlenstoff (Benzenylisodiphenylamidinrhodanat). — III. Zur *Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren.* 1. Acetothiamid, $CH_3—CSNH_2$. 2. Ueber die *Einwirkung nascirenden Wasserstoffes auf Benzothiamid* (Thialdin, Benzothialdehyd); 3. *Reduction des Carbothiamids.* 4. Nachträgliches über das Phenylacetothiamid. — Ueber einen Theil dieser Untersuchungen ist in vorläufigen Mittheilungen (1877. 149. 583) berichtet worden. (Ann. Chem. **192.** 1.)

W. Hemilian, Ueber die *Constitution des aus Triphenylmethanchlorid durch* HCl-*Abspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffes.* Derselbe hat die Formel $C_{19}H_{14}$, ist mit dem Diphenylenphenylmethan aus Fluorenalkohol und Benzol (S. 196) identisch und giebt bei der Oxydation durch Chromsäuremischung Kohlensäure und Orthobenzoylbenzoësäure. Seine Constitution ist $(C_6H_4)_2CH.C_6H_5$. (Vgl. die Abhandlung von E. Fischer u. O. Fischer S. 324, welche dem Vf. erst nach Vollendung seiner Arbeit bekannt geworden ist.) (Ber. Chem. Ges. **11.** 837.)

L. Barth und **J. Schreder,** Ueber *Diphenole.* Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat wurde vor mehreren Jahren von v. Barth neben anderen Producten ein Körper von der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ erhalten und Diphenol genannt. Die damals schon in Aussicht gestellte Fortsetzung dieser Untersuchung haben nun die Vf. unternommen und es ist ihnen durch Ausführung der Reaction in grösserem Maassstabe gelungen, aus dem Roh-Diphenol zwei scharf charakterisirte Isomere von obiger Formel, die α- und β-Diphenol genannt werden, zu isoliren. α-Diphenol entsteht in überwiegender Menge. Von zwei anderen schon bekannten isomeren Körpern unterscheiden sie sich durch ihre Schmelzpunkte und Reactionen. — Mit Zinkstaub erhitzt, liefern sie beide reichlich Diphenyl. Von α-Diphenol wurde eine Disulphosäure und Derivate dargestellt. Dasselbe giebt einen flüssigen, das β-Diphenol einen krystallisirten Methyläther. Die höchst siedenden Partien des Roh-Diphenols enthalten wahrscheinlich noch in geringer Quantität ein höher condensirtes Product (Triphenol), denn bei der Zinkstaubreaction lieferten sie eine gewisse Menge Paradiphenylbenzol. (Wien. Anz. 1878. 79.)

P. F. Clève, Ueber die *δ-Naphtalinnitrosulphosäure* und Derivate. Im vorigen Jahre (1877. 37) hat Vf. eine nitrirte Säure beschrieben, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf β-Napbtalinsulphosäure bildet. Zu gleicher Zeit entstehen auch andere Säuren, deren Reindarstellung Schwierigkeiten bereitet. Verf. hat anfänglich geglaubt, dass sich nur eine Säure bildet, welche ein lösliches Barytsalz giebt; allein ein eingehenderes Studium hat gezeigt, dass zwei oder drei Säuren dabei entstehen. Die eine derselben kann durch Umwandlung ihrer löslichen Barytsalze in Kalisalze und dann in Chloride rein erhalten werden. Man erhitzt das Gemenge der Chloride mit Schwefelkohlenstoff und lässt den Rückstand aus Eisessig krystallisiren. Wenn die erhaltenen Krystalle unter 169° schmelzen, muss man sie pulverisiren und von Neuem mit Schwefelkohlenstoff erschöpfen. Das reine Chlorid schmilzt bei 169° und krystallisirt in grossen wohlausgebildeten Prismen und ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff u. Essigsäure. Die *δ-Naphtalinsulphosäure* entsteht, wenn man das Chlorid mit Wasser in Röhren einschliesst und auf 130° erhitzt. Sie ist leicht löslich und bildet gelbe Krystalle, verhält sich als starke Säure und bildet wohlcharakterisirte Salze. Vf. stellte das Kalium-, Ammonium-, Silber-, Barium- und Bleisalz, den Aethyläther, das Amid sowie die Amidosäure dar. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29.** 414.)

A. Wynter Blyth, Ueber die *Temperatur, bei welcher gewisse Alkaloide sublimiren.* Helwig war der Erste, welcher die Sublimation als ein Mittel zur Erkennung der Alkaloide anwandte. Später wurde das Verfahren von Guy verbessert. Ueber die Sublimationspunkte selbst aber liegen sehr weit auseinandergehende Angaben vor. Das Theïn, welches in Wahrheit schon bei 100° leicht sublimirt, soll nach Strauch erst bei 177° und nach Mulder bei 184,7° sublimiren. Vf. fand diese abweichenden Angaben begründet in der mangelhaften Einrichtung des Apparates und in einer ungenauen Feststellung des Begriffes Sublimat. Er empfiehlt folgendermaassen zu verfahren. Ein Porcellantiegel von etwa 3 Zoll Durchmesser wird für niedrigere Temperaturen nahezu ganz mit Quecksilber, für hohe mit einem schmelzbaren Metalle gefüllt. Eine sehr geringe Menge der Substanz wird dann auf ein Deckgläschen, wie man es für mikroskopische Beobachtungen braucht, gebracht und dieses auf das Metall gelegt. Die Substanz wird mit einem Glasringe (aus einem Glasrohre geschnitten) von $^1/_8$ bis $^2/_3$ Zoll Dicke umgeben und dieser mit einem zweiten Deckgläschen bedeckt. Den Tiegel stellt man auf eine Messingplatte, die von einem Retortenhalter getragen wird, und bedeckt ihn mit einer Glasflasche, deren Boden abgesprengt ist. Der Hals der Glasflasche ist mit einem Korke verschlossen, durch welchen ein Thermometer geht, dessen Kugel in das flüssige Metall taucht. Hierauf wird eine erste Beobachtung ausgeführt, bei welcher man das Bad rasch erhitzt und das Deckgläschen von 10 zu 10° wechselt; beim zweiten Versuche wechselt man zwischen je 4 oder 5°, und bei einem dritten endlich wird die

Erwärmung mit besonderer Vorsicht geleitet und das Gläschen alle halbe Grad gewechselt. Vf. definirt nun „Sublimat" als einen leisesten Hauch, Anflug oder Krystallbeschlag, welchen man auf dem Glase beobachten kann und welcher durch ein 60 Secunden langes Verweilen der Substanz bei der betreffenden Temperatur entsteht. — Die activen Principien der Pflanzen können nun in Bezug auf ihr Verhalten in der Wärme eingetheilt werden: 1. in solche, welche einen bestimmten krystallinischen Sublimat geben, und zwar a. unter 100°: Theïn, Thebeïn, Cantharidin, b. zwischen 100 und 150°, c. zwischen 150 u. 200°: Pilocarpin, Strychnin, Morphin etc.; 2. solche, welche schmelzen, aber keinen krystallinischen Sublimat geben: a. unter 100°: Hyoscyamin, Atropin etc., b. zwischen 100 und 150: Papaverin etc., c. zwischen 150 und 200°: Salicin etc., d. über 200°: Solanin etc.; 3. solche, welche weder schmelzen noch einen krystallinischen Sublimat geben: Saponin etc. Vf. hat ferner noch das Narceïn, Narcotin, Delphinin, Theobromin, Pikrotoxin und Chinidin geprüft und beschreibt ihr Verhalten beim Erhitzen. (Chem. N. **37**. 167.)

E. Buri, Beitrag zur Kenntniss des *Elemi*. II. *Elemisäure*. Wenn die weingeistigen Mutterlaugen des Amyrins (vgl. 1876. 438) zur Trockne verdampft werden, so bleibt als Rückstand ein braunes amorphes Harz. In diesem hat Vf. eine noch nicht beschriebene gut krystallisirende Harzsäure aufgefunden, welche er Elemisäure nennt. Dieselbe bildet kleine farblose Krystalle von ungewöhnlichem Glanze, schmilzt bei 215° und erstarrt als amorphe durchsichtige Masse, die aus Weingeist wieder krystallisirt; sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, weniger in Schwefelkohlenstoff. Die Weingeistlösung reagirt sauer. Die Zusammensetzung entspricht der Formel eines Terpenoxydes, $(C_5H_8)_7O_4$. (Arch. Pharm. [3] **12**. 385.)

O. Witt, Ueber die *aromatischen Nitrosamine*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S] **29**. 443; C.-Bl. 1878. 356.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Miquel, Ueber die *Gegenwart des Harnstofffermentes in der Luft*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 387.)

W. Lange, Ueber die *Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen*. Aus des Vfs. Versuchen geht hervor, dass das Silicium im Safte der Pflanzen nur in Form einer sehr verdünnten Kieselsäurehydratlösung enthalten sein kann. Er berichtet ferner über Versuche, welche angestellt wurden, um zu erfahren, von welcher Art die Verbindungen sein müssen, die der Cellulose älterer Pflanzengebilde als nicht zu entfernender Aschenbestandtheil eigenthümlich sind. (Ber. Chem. Ges. **11**. 822.)

Jos. Boussingault, Untersuchungen über die *physikalischen Functionen der Blätter*: Transpiration, Absorption des Wasserdampfes, des Wassers und der Salze. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 289.)

Mroczkowski, Ueber den *Phosphorsäuregehalt im Schafs-, Kalbs- und Hundeserum*. (Med. C.-Bl. **16**. 353.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. vom Rath, Ueber *ungewöhnliche u. anomale Flächen des Granat aus dem Pfitscher Thale*. (Berl. Monatsber. 1878. 122.)

J. W. Mallet, Ueber den *Guanajuatit*, ein *Sulphoselenid des Wismuthes* von Guanajuato in Mejico. Die Zusammensetzung wurde gefunden: 31,64 Selen, 0,61 Schwefel, 59,92 Wismuth, 2,53 Thonerde, Spur Eisenoxyd, 3,47 Kieselsäure, 1,46 Wasser. Hiernach besteht das Mineral aus 92,17 Guanajuatit, gemengt mit 7,83 Gangart und Wasser. Dem reinen Minerale kommt die Zusammensetzung 34,33 Selen, 0,66 Schwefel und 65,01 Wismuth zu, was dem Verhältniss Bi : Se : S = 310 : 432 : 21 oder, wenn man den Schwefel zu dem Selen rechnet: Bi : Se = 310 : 453 = 2,000 : 2,922 entspricht, woraus sich annähernd die Formel Bi_2Se_3 berechnet. (Amer. J. [3] **15**. 294.)

J. W. Mallet, Ueber ein *viertes Meteoreisen* von Agusta County, Virginia. (Vgl. 1871. 535.) Dasselbe besteht aus 91,439 Eisen, 7,559 Nickel, 0,608 Kobalt, 0,021 Kupfer, Spur Zinn, 0,068 Phosphor, 0,018 Schwefel, Spur Chlor, 0,142 Kohlenstoff und 0,108 Silicium. (Amer. J. [3] **15**. 337.)

8. Technische Chemie.

M. L. Gruner, *Formen und innere Dimensionen der Hohöfen*. (B.- u. Hüttenm. Z. **37**. 166.)

Ad. Patera, Beitrag zur Kenntniss des *Quecksilberhüttenprocesses*. (Oest. Zeitschr. **26**. 193.)

Martius, *Darstellung von Chloralhydrat im Grossen*. Im Allgemeinen verfährt man genau nach der schon von Liebig angegebenen Methode, indem man Chlor auf absoluten

Alkohol einwirken lässt, und zwar geschieht dies am besten, indem man zuerst in der Kälte arbeitet, da von selbst eine heftige Wärmeentwickelung stattfindet. Allmälig lässt letztere nach und es ist nöthig die Reaction durch Erwärmen im Wasserbade zu befördern; schliesslich kann man die Temperatur auf 100° steigern; nach einigen Tagen tritt dann ein Moment ein, wo das Product der Einwirkung vollständig in Wasser löslich ist und sich kaum mit demselben trübt. In diesem Augenblicke muss mit dem Hineinleiten von trocknem Chlorgas aufgehört werden, da sich bei längerem Einleiten andere Zersetzungsproducte bilden. Es ist sehr wesentlich, diesen Moment richtig zu beobachten. Das Rohproduct wird dann mit Schwefelsäure zusammengebracht, geschüttelt und einer Destillation unterworfen. Man erhält so eine Flüssigkeit, die bei 84° siedet, einen charakteristischen stechenden Geruch zeigt und die Eigenschaft besitzt, sich mit 1 Aeq. Wasser unter Erwärmung zu einem Hydrate zu verbinden; das Chloralhydrat, welches auf diese Weise, durch Mischung von 1 Aeq. Chloral und 1 Aeq. Wasser und nachherige Abkühlung, entsteht, erstarrt zu einer festen Masse, die, wenn man sie auf Glasschalen ausgiesst, eine weiche weisse Materie von durchdringendem Geruche darstellt. Dieses Product ist indess noch nicht so rein, wie es für die Anwendung der Medicin wünschenswerth ist; allerdings wurde es anfänglich in den Handel gebracht, doch man merkte bald, dass es eine Menge fremder, für den Organismus schädlicher Körper enthielt, die man nur durch die sorgfältigste Rectification trennen kann. Verschiedene Versuche, das Chloral in reinerer Form zu erhalten, führten schliesslich dazu, es in Benzol zu lösen, aus welchem es sich bei Abkühlung der warmen Lösung abscheidet. Zuerst erstarrt die Lösung zu einer krystallinischen Masse, die aber nach wenigen Tagen anfängt ihre Structur zu ändern; aus langen spiessigen Nadeln, die zuerst die ganze Masse erfüllen, entstehen kleinkörnige hexagonale Krystalle, welche ziemlich chemisch reines Chloralhydrat darstellen. Wenn man richtig operirte und schon zuerst gleich auf die möglichst reine Herstellung des Chlorals Rücksicht nahm, erhält man auf diese Weise leicht Hydratkrystalle von fast absoluter Reinheit. Diese sind es, die jetzt allgemein als Liebreich's Chloralhydrat bekannt sind. Anders verhält es sich mit dem Chloralhydrat, welches für den Export bereitet wird. Es gehen nämlich bedeutende Massen davon nach den Verein. Staaten, und finden in Folge der Billigkeit besseren Absatz als die reineren Krystalle. Einzelne rheinische Fabriken haben auch Chloralhydrat aus einer wässerigen Lösung zu krystallisiren versucht; dieses Product enthält indess auch viele Verunreinigungen und hat die üble Eigenschaft, nach längerem Stehen häufig zu zerfliessen und unansehnlich zu werden, daher dürfte man jetzt wohl allgemein von dieser Methode der Krystallisation zurückkommen. Das aus Benzol krystallisirte Chloralhydrat hat nicht den widerlichen Geruch, wie das aus Wasser krystallisirte. Auch besitzen die Krystalle aus Benzol die Eigenschaft, sich sehr gut zu halten und transparent zu bleiben, so dass man sie Jahre lang aufheben kann, während die anderen Producte alle an dem Mangel der Unbeständigkeit und des Zerfallens leiden; letzteres findet hauptsächlich dadurch statt, dass das Product zu wenig oder zu viel Wasser enthält. Nach des Vf. Ansicht sollte man dahin streben, dass kein anderes als das aus Benzol krystallisirte Chloralhydrat in den Handel gebracht wird. (D. Ind.-Ztg. 19. 196.)

Obernetter, Ueber die *Anfertigung von Jod-, Brom- und Jodbromsilberplatten für den polychromen Lichtdruck.* Der Vorschlag, das Collodionverfahren in der Weise umzukehren, dass das Collodion mit salpetersaurem Silber versetzt, und nach dem Aufgiesen in eine Jod- oder Bromsalzlösung getaucht wird, ist schon mehrmals gemacht worden, so im verflossenen Jahre durch Lohse; neuerdings lenkt der Verf. wieder die Aufmerksamkeit auf diese Modification, weil sie sich ihm bei der Herstellung von Negativen für den polychromen Lichtdruck nützlich erwiesen hat. Er stellt mit demselben Silbercollodion Platten mit reinem Bromsilber, mit reinem Jodsilber und mit Jodbromsilber her. Das Silbercollodion bereitet er, indem er in der Wärme 5 g salpeters. Silber mit einem Tropfen Salpetersäure in 2 g Wasser löst, darauf 250 ccm Alkohol von 96° darauf giesst, 6 g Collodionwolle und 150 ccm Aether zusetzt; nach dem Auflösen filtrirt er durch Glaswolle oder feinen Flannel. Dies Collodion hält sich sehr lange. Zur Erzeugung von Jodbromplatten wird die Glastafel mit Silbercollodion übergossen und in eine Auflösung von 4 g Jodkalium und 4 g Bromkalium in 100 g Wasser eingetaucht, bis die Schicht milchig geworden, mit gewöhnlichem Wasser auf beiden Seiten abgewaschen und zwei Mal mit Auflösung von 8 g Silbernitrat in 100 g übergossen, der man bei langer Expositionszeit noch etwas Glycerin zusetzt. Nach dem Belichten wird ohne zu waschen mit Eisen entwickelt. Für Jodsilberplatten nimmt man ein Bad von 10 g Jodkalium und 120 g Wasser. Diese Platten arbeiten sehr hart und eignen sich vorzüglich zum Aufnehmen von Stichen und Zeichnungen. Wird in der 8proc. Silberlösung Anilinblau aufgelöst, so ist die Platte nicht gegen gelb empfindlich, liefert also eine Druckplatte für gelb. Für Bromsilberplatten kommt ein Bad von 10 g Bromkalium und 100 g Wasser in Anwendung. Das Collodion wird aufgegossen wie gewöhnliches Collodion; die Bromkaliumlösung ersetzt das Silberbad. Wenn die Platte fertig ist, wäscht man sie gut ab; nach dem Belichten wird auf alkalischem Wege entwickelt. 20—50 g kohlens. Ammon auf 1 l Wasser (a) und 10 g Pyrogullussäure auf 100 g Wasser (b). Auf 100 ccm a nimmt man 2—4 ccm b. Nach dem Entwickeln wäscht man, giesst Silberlösung (2 g Silber-

nitrat, 3 g Citronsäure, 100 g Wasser) auf und mischt diese mit Pyrogallussäurelösung; durch die Mischung wird das Bild verstärkt. Die Empfindlichkeit der Platten lässt sich sehr steigern durch Uebergiesen mit 5proc. Silberlösung, die mit Ammoniak neutralisirt, dann filtrirt wurde. Nach dem Belichten wird die Platte gewaschen und alkalisch entwickelt. (Phot. Arch. **19**. 91.)

Ueber das optische Drehungsvermögen flüssiger und gelöster Substanzen,

von

O. Hesse.

Einige organische Substanzen besitzen bekanntlich die Eigenthümlichkeit, dass sie theils für sich, theils in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes ablenken. Nach einer neulich von Landolt (Ann. Chem. 189. 245—248) gegebenen Zusammenstellung beträgt deren Anzahl gegen 120, wovon etwa 60 nach links, 50 nach rechts und 10 beiderseitig drehen. Dabei blieben jedoch mehrere optisch active Substanzen, wie z. B. Chinamin, Paytin, Apiin unerwähnt, während das optisch inactive Phloretin zu den nach links drehenden Substanzen gezählt wurde.

Da man neuerdings der optischen Wirkung der betreffenden Substanzen ganz besondere Bedeutung beigelegt hat und glaubt, aus diesem Verhalten Schlüsse auf die Structur der Substanzen selbst ziehen zu können, so ist wohl anzunehmen, dass die folgenden Betrachtungen, welche sich mit der Feststellung und Bestimmung des optischen Drehungsvermögens dieser Substanzen befassen, nicht ganz unwillkommen sein werden.

Wenn das Drehungsvermögen einer Substanz bestimmt werden soll, die flüssig oder gelöst ist, so füllt man bekanntlich mit der fraglichen Flüssigkeit eine Röhre auf, verschliesst diese Röhre in geeigneter Weise an beiden Seiten und legt dieselbe zwischen zwei Nicol. Man stellt nun Beobachtung an dem Volumen an, welches das polarisirte Licht in einer Richtung zu passiren hat. Der Weg nun, den dieses Licht zurückzulegen hat, um von dem einen Ende der Röhre zu dem anderen Ende zu gelangen, soll λ heissen. Wenn ferner p die Gewichtsmenge der activen Substanz und v den inneren Rauminhalt der Röhre bedeutet, so wird der Lichtstrahl auf seinem Wege λ während der kleinsten Längeneinheit $\frac{dp}{dv}$ optisch wirkender Theile begegnen und bei seinem Austritte aus der Lösung in Summa $\frac{p}{v}$ optisch wirkende Theile passirt haben, wobei eine Drehung der Lichtebene von α^v erzielt wurde. Drückt man dann die zurückgelegte Wegstrecke des polarisirten Lichtes in l Decimetern aus, so ergiebt sich hieraus die Grösse der Kraft, mit welcher die Ebene abgelenkt wurde, oder das optische Drehungsvermögen dieser activen Substanz in dem Ausdrucke:

$$\frac{\alpha.v}{l.p}.$$

Da $p:v$ nur eine Relation ist, so kommt die absolute Grösse der Volumeneinheit nicht weiter in Betracht. Man kann daher von dem inneren Rauminhalte der Röhre als Volumeneinheit absehen, namentlich weil derselbe bei verschiedenen gleich langen Röhren nie gleich gross sein wird und deshalb die Uebersicht der betreffenden Resultate und Zahlenwerthe erschwert. Um gerade diese Uebersicht zu erlangen, hat Vf. die Volumeneinheit auf 100 C.-C. normirt, wobei dann das Gewicht p der activen

Substanz in Grammen anzugeben ist. Hiernach berechnet sich dann das Drehungsvermögen einer Substanz aus:

$$\frac{\alpha.100}{l.p}.$$

Diese Bestimmungsweise des Drehungsvermögens setzt mithin die genaue Kenntniss des Volumens voraus, in welchem die active Substanz vertheilt ist. Diese Kenntniss kann in verschiedener Art erreicht werden; Vf. wendet zu diesem Zwecke Messkölbchen an, die ein für alle Mal das Volumen der activen Substanz in wirklichen Cubikcentimetern angeben. Als Beispiel mag Folgendes dienen.

Um ein Kölbchen für 25 ccm zu erhalten, hat er ein passendes Kölbchen mit 8 bis 9 mm weitem Halse mit 25 g destillirtem Wasser nach seinen Gewichten beschickt und dasselbe in Wasser von 4° C. gestellt, bis die Wasserstandshöhe, die nach der Beschaffenheit des Kölbchens in dessen Hals zu fallen hatte, constant blieb. In diesem Falle musste das Wasser im Kölbchen nothwendig die Temperatur von 4°C. angenommen haben. Diese Wasserstandshöhe wurde nun in geeigneter Weise markirt und somit ein Kölbchen erhalten, das bei 10, 15, 20 oder noch mehr Grad Wärme immer 25 wirkliche Cubikcentimeter anzeigt. Die Ausdehnung des Glases kommt dabei allerdings nicht in Berechnung, allein dieselbe ist zwischen den Versuchstemperaturen (15 bis 25°) und 4° so gering, dass dieselbe vernachlässigt werden kann.

Die Genauigkeit, mit welcher das fragliche Messkölbchen den Rauminhalt angiebt, beträgt ca. $^1/_{3000}$.*

Mit der Anwendung solcher Messkölbchen erreicht man folgende Vortheile: 1. dass die Reduction des Volumens auf 4° C. wegfällt und 2. dass der Gewichtssatz nicht mit dem Normalkilogramm übereinzustimmen braucht.

Wie ersichtlich, so hat man zur Berechnung des Drehungsvermögens einer Substanz die Kenntniss von deren spec. Gewichte nicht nöthig. Es ist das von grosser Wichtigkeit, weil in vielen Fällen die Ermittelung des spec. Gewichtes auf Schwierigkeiten stösst.

Während Vf. bei der Berechnung des optischen Drehungsvermögens einer Substanz von der Volumeneinheit ausgeht, ziehen Andere es jetzt vor, von der Gewichtseinheit (dieselbe = 100 gesetzt) auszugehen.

Es mag mit Tollens $P = 100$ g sein; dann ergiebt sich das Drehungsvermögen:

$$\frac{\alpha.100}{l.\delta.P} = \frac{\alpha.100}{l\left(\frac{100}{v}\right)P} = \frac{\alpha.v}{l.100}.$$

In diesem Falle ist v veränderlich und daher bei jedem Versuche erst zu bestimmen, was durch die Ermittelung des specifischen Gewichtes geschieht. Denn es ist:

$$v = \frac{100}{\delta}.$$

Das endliche Resultat stimmt mit dem früheren überein, weil die Gewichtsmenge P durch δ auf das Volumen reducirt wird.

Wenn neben dem activen Körper in der Volumeneinheit noch ein anderer inactiver enthalten ist, so übt der letztere gar keinen Einfluss auf die Berechnung aus. Wählt man dagegen die Gewichtseinheit als Ausgangspunkt, so kann zur bezüglichen

---

*Um ungehindert arbeiten zu können, hat sich Vf. zehn solcher Kölbchen dargestellt: 1 für 15 ccm, 6 für 25 ccm, 1 für 30 und 2 für 50 ccm.

Berechnung sowohl die Gewichtsmenge P der activen Substanz, wie die Gewichtsmenge E der inactiven Substanz dienen.

Angenommen, wir hätten eine besondere Vorliebe für P, so ist dann das Drehungsvermögen:

$$\frac{\alpha.100}{l.\delta.P}$$

oder für E:

$$\frac{\alpha.100}{l.\delta.(100-E)}.$$

Wird in letzterer Formel $E = 0$, so erhält man das Drehungsvermögen der reinen Substanz; es lässt sich dann auch bequem die bezügliche Veränderung desselben, welche die Substanz in dem Gemische zeigt, ganz auf Rechnung der inactiven Substanz setzen. Gleichwohl lehrt die Entwickelung des betreffenden Ausdruckes, dass zur Berechnung des Drehungsvermögens die Kenntniss der Quantität der beigesellten inactiven Substanz gar nicht erforderlich ist.

Angenommen, die oben genannte Beobachtungsröhre fasse genau 100 ccm; es seien ferner p Gewichtstheile activer Substanz in diese Röhre eingefüllt worden, aber noch e Gewichtstheile inactiver Substanz nöthig, damit diese Röhre ganz gefüllt werde. Dann ergiebt sich das Drehungsvermögen zu:

$$\frac{\alpha}{l.\frac{p+e}{100}.\frac{p}{p+e}} = \frac{\alpha.100}{l.p}.$$

Wie hieraus zu ersehen ist, so fällt der Factor $(p+e)$, welcher also die inactive Substanz mit aufzählt, gänzlich aus.

Obwohl es nun gleichgültig ist, ob man zur Berechnung des Drehungsvermögens von der gewichtsprocentischen Menge der activen Substanz, oder auch von E ausgeht, so ist doch in beiden Fällen die Ermittelung des spec. Gewichtes unerlässlich, wodurch die endliche Reduction der Gewichtsmenge auf ihr Volumen statthat. Man gelangt somit auf Umwegen ebenfalls zu dem Ausdrucke:

$$\frac{\alpha.100}{l.p}.$$

Dagegen kann man aus dem letzteren Ausdrucke weder:

$$\frac{\alpha.100}{l.\delta.P}, \text{ noch } \frac{\alpha.100}{l.\delta.(100-E)}$$

ableiten, weil die Angabe des spec. Gewichtes fehlt, mit Ausnahme des Falles, in welchem $\delta = 1$ ist.

Da Vf. aber in beiden Fällen, in welchen $P+E = 100$ gesetzt wurde, die Gewichtseinheit zur Grundlage der Berechnung wählt, während er thatsächlich an dem Volumen seine Beobachtung anstellt, so hält er eine solche Anleitung aus P oder E nicht für correct, obwohl das Endresultat richtig ist.

Es ist gezeigt worden, dass die Berechnung des Drehungsvermögens nach:

$$\frac{\alpha.100}{l.p}$$

zu geschehen hat. Wird die Volumeinheit nach und nach so mit der activen Substanz erfüllt, dass kein Raum mehr für die inactive Substanz übrig ist, so erhält man in diesem Falle das Drehungsvermögen der Species selbst, oder das specifische

Drehungsvermögen dieses Körpers. Als Symbol hierfür stellte Biot $[\alpha]$ auf. Da in diesem Falle:

$$\frac{p}{100} = \delta$$

ist, so ergiebt sich mithin das spec. Drehungsvermögen eines Körpers zu:

$$[\alpha] = \frac{\alpha.100}{l.p} = \frac{\alpha}{l.\delta}.$$

Dieser Fall kann nur eintreten, wenn der Körper eine Flüssigkeit ist.

Treten zu dieser Flüssigkeit Molekülе einer inactiven Substanz, so entfernt sich $\frac{p}{100}$ mehr und mehr von dem spec. Gewichte der Flüssigkeit, wodurch deren spec. Drehungsvermögen modificirt wird. Als Symbol für das modificirte Drehungsvermögen schlägt Vf. (α) vor. Das modificirte Drehungsvermögen wird daher in den Fällen beobachtet, in welchen $\frac{p}{100} \gtrless \delta$ ist.

Es ist klar, dass wenn das modificirte Drehungsvermögen für verschiedene Werthe von p beobachtet wird, man hieraus $[\alpha]$ der Substanz berechnen kann. Die Rechnung wird um so genauer $[\alpha]$ ergeben, je näher man dem Grenzwerthe p kommt, wie ihn $\delta = \frac{p}{100}$ bedingt.

Diese Bestimmung bietet daher bei flüssigen Körpern, welche man in beliebiger Verdünnung beobachten kann, durchaus keine Schwierigkeiten dar. Dagegen bleibt es fraglich, ob bei gelösten Körpern wirklich in solcher Weise deren specifisches Drehungsvermögen erhalten werden kann.'

Wenn ein Körper gelöst wird, so geht derselbe in einen unbekannten, von dem Lösungsmittel bestimmten flüssigen Zustand über, für welchen man nicht weiss, wie gross δ ist. Demgemäss glaubt Vf., man solle vorerst das Drehungsvermögen, welches ein Körper in einem flüssig gedachten Zustande zeigt, als sein begrenztes oder limitirtes* Drehungsvermögen bezeichnen. Als Symbol hierfür empfiehlt er $\left(\alpha\right)$.

Demnach würde z. B. das limitirte Drehungsvermögen des Rohrzuckers bei 20° und Anwendung von Wasser als Lösungsmittel nach Schmitz sein:

$$\left(\alpha\right)_D = + 64{,}156^0.$$

Biot hat zwar die Hypothese aufgestellt, dass ein Körper in gelöster Form ein entsprechendes Drehungsvermögen besitze wie im geschmolzenen Zustande, aber Verf. hat sich durch Versuche davon überzeugt, dass der geschmolzene Rohrzucker und die geschmolzene Weinsäure, an welchen Beispielen Biot seine Hypothese zu begründen suchte, nicht mehr die angewandten Substanzen sind. Der Rohrzucker geht nämlich im Momente des Schmelzens in amorphen Zucker über, der z. B. bei $p = 15$, $t = 15$ in wässeriger Lösung $(\alpha)_D = + 45{,}81^0$ zeigte, also gegen 20° weniger als der unveränderte Zucker. Erfolgte die Schmelzung langsamer, so betrug $(\alpha)_D$ je nach der Zeitdauer für obige Verhältnisse 40,63 und 26,67°. Weinsäure andererseits verwandelt sich beim Schmelzen in Metaweinsäure, welche nahezu dasselbe modificirte Drehungsvermögen für wässerige Lösungen besitzt wie Weins., überdies sich aber bald in diese Säure zurückverwandelt.

---

*Dieser Ausdruck wurde schon von Riban (Bull. Chim. **24.** 10) gebraucht. Bei dieser Gelegenheit mag daran erinnert werden, dass Riban bezüglich der Angabe der Natriumflamme als Lichtquelle anfänglich nicht D in Vorschlag brachte, womit man die betreffende Frauenhofer'sche Linie bezeichnet, sondern d.

Wenn also je ein Einfluss des Lösungsmittels auf den activen Körper stattfindet, so wird dann das bezügliche Drehungsvermögen einen Maasstab für eine Arbeit abgeben, welche aus dem Beharrungsvermögen der activen Substanz und der Intensität hervorging, mit welcher die inactiven Theilchen auf die activen einwirkten. Es wird anzunehmen sein, dass sich eine Reihe von Lösungsmitteln dem angegriffenen activen Körper gegenüber, und umgekehrt, gleich verhalten, andere aber verschieden, so dass ein Körper mehrere limitirte Drehungsvermögen haben wird.

Aber auch die Temperatur kann mitunter von Einfluss sein. So besitzen z. B. gewisse Zuckerarten mehrere limitirte Drehungsvermögen für ein Lösungsmittel.

Um daher das limitirte Drehungsvermögen eines Körpers zu fixiren, ist es nöthig, dass die Qualität des Lösungsmittels und unter Umständen auch die Art des Lösens näher bezeichnet werde.

Was endlich das modificirte Drehungsvermögen betrifft, so ist zu dessen näherer Bestimmung und Beurtheilung nöthig, dass p oder P und die Qualität des Lösungsmittels, in einigen Fällen auch die Art der Auflösung anzugeben ist. Tollens verbindet P mit dem Symbol $[\alpha]$ und schlägt z. B. für eine Lösung, welche 2 p. c. active Substanz enthält, $[\alpha]_2$ vor. In dieser Weise ist Vf. schon längst verfahren, wie z. B. in seinen Artikeln im neuen Handwörterbuche für Chemie, in welchen das bezügliche optische Verhalten erwähnt wurde, zu ersehen ist, nur mit dem Unterschiede, dass er p gebraucht und dann z. B. sagt, bei 2 p gab die und die Substanz ein so und so grosses Drehungsvermögen.

Berücksichtigt man, dass bei einer grossen Anzahl optisch wirkender Körper der Grenzwerth ihrer Löslichkeit sehr bald erreicht wird, so empfiehlt es sich dann, wie Vf. es früher ebenfalls gethan hat, die Anfangscurven zu ermitteln, so weit es die Löslichkeit gestattet. Dann ist die Einzeichnung der angewandten Gewichtsmengen in dem betreffenden Symbol nicht mehr nöthig. (Ann. Chem. **192.** 161.)

Technische Notizen.

Neuerungen in der Fabrication des kohlensauren und doppeltkohlensauren Natrons, und deren Nebenproducte, sowie in den dazu angewendeten Apparaten, von E. Solvay. (D. P.) (Ber. Chem. Ges. 11. 998.)

Behandlung des Leuchtgases mit temperirtem Theer u. Trocknung desselben behufs Carburirung nebst den dazu angewandten Apparaten, von H. Aitken. (D. P.) (Ber. Chem. Ges. 11. 1000.)

Fabrication von Alaun, von P. Spence und F. M. Spence. (E. P.) Die Erfinder bestimmen zunächst den Gehalt eines rohen Thonerdesulphates an Thonerde und Schwefelsäure, fügen die berechnete Menge Chlorkalium hinzu und dann so viel eines löslichen Sulphates (von Natrium, Magnesium oder Eisen), dass dessen Schwefelsäure zur Alaunbildung ausreicht. Bei der Auflösung der Mischung tritt Umsetzung ein und aus der Lösung krystallisirt Alaun, während das entstandene Chlorid in Lösung bleibt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1138.)

Verfahren zur Bereitung von phosphorsaures Natron enthaltenden Seifen, von K. Funk und Ad. Eltze. (D. P.) Die Erfinder nehmen die Existenz einer Verbindung zwischen Seife und phosphors. Natron an und setzen der Seife beim Sieden eine Lösung von 10 p. c. $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ im Minimum hinzu. Die Flüssigkeiten nach Benutzung derselben haben Düngwerth. (Ber. Chem. Ges. 11. 1138.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 30. **Chemisches** 24. Juli 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermische Versuche über die Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Auerbach, Ueber die *Verbreitung stationärer elektrischer Ströme in leitenden Flächen*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 498.)

L. Sohncke, Ueber den *Einfluss der Temperatur auf das optische Drehvermögen des Quarzes und des chlorsauren Natrons*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 516.)

W. Voigt, Zur *Fresnel'schen Theorie der Diffractionserscheinungen*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 532.)

J. Fröhlich, Experimentaluntersuchungen über *die Intensität des gebeugten Lichtes*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 568.)

H. W. Vogel, Ueber das *Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 615.)

Fr. Neesen, Eine *Modification der Quecksilberluftpumpe*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 608.)

K. R. Koch, Ueber eine Methode zur genaueren *Dickenmessung mittels des Sphärometers*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 611.)

H. Buff, *Tangentenbussole zum Gebrauche für Vorlesungen*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **3**. 494.)

3. Anorganische Chemie.

Em. Schöne, Ueber *das atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd*. Thau, Reif, Rauhfrost, Glatteis, Eisnadeln und Nebel. (Ber. Chem. Ges. **11**. 874.)

P. Hautefeuille, Ueber die *Krystallisation der Kieselsäure auf trocknem Wege*. VOM RATH fand in einem Trachyt eine krystallisirte Varietät der Kieselsäure, welche sich in ihrer Form und ihrem spec. Gewichte von dem Quarze unterscheidet (1868. 704). Die Kieselsäure krystallisirt hiernach ebenso wie der Schwefel, die arsenige Säure, die Antimonblüthe etc. in zwei verschiedenen Formen. Vf. hat nun gefunden, dass sie sich auch künstlich auf trocknem Wege in diesen zwei verschiedenen Formen erhalten lässt. Das einzige bis jetzt bekannte Verfahren, krystallisirte Kieselsäure auf trocknem Wege zu erhalten, rührt von ROSE her. Es beruht auf der Anwendung des Phosphorsalzes und giebt nur Tridymit. An Stelle des Phosphates kann man nun auch alkalische Wolframiate anwenden, und auf diesem Wege gelingt es, nach Belieben Kieselsäure in der Form des Quarzes oder des Tridymits zu erhalten.

Künstliche Darstellung des Tridymits. — Wird ein Gemenge von amorpher Kieselsäure und wolframs. Natron längere Zeit auf Silberschmelzhitze erhalten, so scheidet sich jene nach einigen Stunden krystallinisch aus. Durch Behandlung der erkalteten Schmelze mit Wasser löst sich das wolframsaure Alkali und der Rückstand besteht aus einem krystallinischen Sande, dessen Gewicht bis auf einige Milligramm dem der ursprünglich angewandten amorphen Kieselsäure gleich kommt. Die charakteristischen krystallographischen und

optischen Eigenschaften des Tridymits lassen sich an den auf diese Weise erhaltenen Krystallen leicht nachweisen. Dieselben bestehen aus dünnen hexagonalen Blättchen, welche in der Regel zu zwei bis vier aufeinander geschichtet sind. Wenn man die Schmelzdauer verlängert, so erhält man dickere Krystallblättchen. Das spec. Gew. der durch Schmelzen völlig reiner Substanz im Platintiegel erhaltenen Krystalle betrug 2,30 bei 16°. Diese Krystalle enthielten weder Thonerde noch Eisenoxyd, noch Magnesia. VOM RATH fand die Dichte seiner Krystalle, welche etwa 2 p. c. Metalloxyde enthielten, gleich 2,326, 2,312 und 2,296 bei 16°. Hiernach steht das spec. Gewicht des Tridymits zwischen dem des Quarzes 2,65 und dem der geschmolzenen Kieselsäure 2,20. Der Tridymit wird sowohl auf trocknem als auf nassem Wege von Reagentien leichter angegriffen als der Quarz. Das wolframsaure Natron selbst vermag ihn zu lösen. Durch Steigerung der Schmelztemperatur über 1000° lösten sich die Krystallblättchen wieder und es bildete sich ein Silicat, welches in dem geschmolzenen Salze schwamm. Erniedrigt man aber die Temperatur wieder, so scheiden sich zwischen 900 und 100° von Neuem Tridymitkrystalle ab; doch bedarf es hierzu einer viel längeren Zeit, als wenn man amorphe Kieselsäure anwendet. Es ist deshalb vortheilhafter, Kieselsäure mit wolframsaurem Natron zu schmelzen als ein alkalisches Silicat durch Wolframsäure zu zersetzen. Diese Zerstörung und Wiederbildung des Tridymits gestattet einen Einblick in den Gang der Reaction. Das Alkali des Wolframiates greift die Kieselsäure an und bildet damit ein alkalisches Silicat, wodurch die Wolframsäure frei wird; diese verbindet sich dann wieder bei niedriger Temperatur mit dem Alkali und scheidet die Kieselsäure ab. Diese beiden umgekehrten Reactionen wiederholen sich successive, wenn die Temperatur zwischen gewissen Grenzen schwankt. Sie genügen, um die Krystallisation zu erklären, ohne dass man hierbei die Löslichkeit in dem geschmolzenen Salze in Betracht zu ziehen braucht. Sie sind ganz mit denen zu vergleichen, welche die Krystallisation des im Chlorwasserstoffgase erhitzten Eisensesquioxydes bedingen. Ohne dass Vf. zur Zeit schon im Stande ist die Resultate seiner Methode mit denen zu vergleichen, welche man unter einer rationellen Anwendung des Rose'schen Verfahrens erhält, so vermag er doch bereits anzugeben, dass die Darstellung des Tridymits durch wolframsaures Natron keine so hohe Temperatur verlangt als die durch Phosphorsalz. Beide sind geeignet, die Kieselsäure zu mineralisiren; aber das Wolframiat übt eine energischere Wirkung aus als das Phosphat, selbst bei niedrigerer Temperatur, wodurch es möglich wird zahlreiche mehr oder weniger leicht schmelzbare Silicate, die mit der Kieselsäure in verschiedenen Gesteinen associirt sind, zu reproduciren.

Künstliche Darstellung von Quarz. Erniedrigt man die Temperatur des geschmolzenen wolframsauren Alkalis bis nahe an dessen Schmelzpunkt (etwa auf 750°), so verschwinden die Kieselsäurekörner und an ihrer Stelle treten durchscheinende Stäbchen auf. Nachdem man mehrere hundert Stunden lang in dieser Weise erhitzt hat, findet man auch Doppelpyramiden von Quarz, welche sehr lebhaft gefärbt erscheinen, wenn man sie zwischen zwei Nicols beobachtet. Dieselben haben alle Eigenschaften des Quarzes. Die Krystallisation erfolgt bei 750° äusserst langsam; rascher verläuft sie, wenn man die Temperatur in häufiger Wiederholung zwischen 800 und 950° schwanken lässt. In diesem Falle verbindet sich während der Temperaturerhöhung die Kieselsäure mit dem Natron und während der Abkühlung wird sie wieder durch die Wolframsäure abgeschieden: Im Anfange jeder Abkühlungsperiode erscheint sie in Form des Tridymits; sobald aber die Temperatur unter 850° gesunken ist, tritt die Quarzform auf. Unter diesen Bedingungen verschwindet die amorphe Kieselsäure in wenigen Stunden; an ihrer Stelle erscheinen sehr dünne Blättchen von Tridymit, unter denen man einige mikroskopische Krystalle von Quarz beobachten kann. Die Zahl derselben nimmt allmälig zu, wenn man die Einwirkung des geschmolzenen Salzes verlängert. Nach 2 Monate langem Erhitzen hat man ungefähr ebensoviel Quarz- als Tridymitkrystalle. Vf. beschreibt die Form der ersteren nach Messungen von DES CLOIZEAUX genauer. Die Einwirkung dieser Quarzkrystalle auf das polarisirte Licht ist sehr energisch. Vollständige Auslöschung des Lichtes wird beobachtet, wenn die Hauptaxe parallel oder senkrecht zur Polarisationsebene steht. Schnitte senkrecht zur Axe genommen, verhalten sich im polarisirten Lichte wie sehr dünne Quarzlamellen. Das spec. Gewicht der Krystalle ist grösser als das des Tridymits. Man fand für das Gemenge aus beiden Krystallspecies 2,46, eine Zahl, welche zwischen dem spec. Gewichte des Tridymits, 2,30, und dem des Quarzes, 2,65, liegt. Dieses Gemenge bestand nahezu aus gleichen Theilen Quarz und Tridymit. Durch mechanische Trennung, ausgeführt nach dem von THOULET neuerlich beschriebenen Verfahren, gelang es den grössten Theil der Tridymitkrystalle zu entfernen, und das spec. Gewicht wurde dann gleich 2,61 gefunden. Die Analyse, ausgeführt mit Fluorwasserstoffsäure, ergab, dass in den Krystallen 0,003 Natron und Spuren von Wolframsäure enthalten waren. (C. r. **86**. 1133. 1194.)

T. L. Phipson, Ueber die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorkalk*. Hält man Chlorkalk vor die Oeffnung einer engen Röhre, durch welche ein rascher Strom Schwefelwasserstoff strömt, so verschwindet sofort der Geruch des letzteren und an Stelle dessen tritt ein starker Chlorgeruch auf. An der Oberfläche des Chlorkalkstückes zeigt sich ein

schwacher Anflug von Schwefel und eine so beträchtliche Wärmeentwickelung tritt auf, dass man das Stück kaum in den Fingern halten kann. Der Schwefelwasserstoff verdrängt also die unterchlorige Säure und macht daraus Chlor frei, wie es auch andere Wasserstoffsäuren thun, d. h. der Wasserstoff der letzteren wird durch den Sauerstoff der unterchlorigen Säure verbrannt, während das Chlor frei wird. Der Schwefel scheidet sich nur zum kleineren Theil in Substanz ab, zum grösseren Theile wird er zugleich mit dem Wasserstoffe verbrannt zu Schwefelsäure. (C. r. **86**. 1196.)

L. F. Nilson u. **O. Pettersson**, Ueber das *Atomgewicht des Berylliums*. Erwiderung von L. Meyer: S. 370. (Ber. Chem. Ges. **11**. 906.)

P. T. Cleve, Ueber Frerichs' u. Smith's Untersuchung der *Lanthan- und Didymsalze* (Ber. Chem. Ges. **11**. 910.)

B. Brauner, Ueber das *Atomgewicht des Berylliums*. Vf. hält es für nicht unmöglich, dass die spec. Wärme des Berylliums, welche nach Nilson und Pettersson zwischen 0° und 100° gleich 0,4079 ist, bei höherer Temperatur ähnlich wie die von B, C etc. grösser ist, wonach es immer noch möglich sein würde, dass dem Beryllium das Atomgewicht 9,2 zukommt und es sich demnach in das periodische System der Elemente von Mendelejeff u. L. Meyer einreihen lässt. Er ist deshalb der Ansicht, dass diese Frage erst dann als endgültig gelöst anzusehen ist, wenn die Dampfdichte des flüchtigen Chlorids ($Be''Cl_2$ oder $Be'''Cl_3$) oder irgend einer Verbindung mit organischen Radicalen ermittelt sein wird. (Ber. Chem. Ges. **11**. 872.)

J. Schuler, Ueber einige *Ferridcyanverbindungen*. Die Abhandlung enthält die Angabe der Eigenschaften und der Bereitung folgender sechs Verbindungen: Ferridcyanbarium, $Fe_2C_{12}N_{12}Ba_3 + 20H_2O$, Ferridcyanblei, $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3 + 4H_2O$, Ferridcyanblei-Bleinitrat, $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3N_2O_6Pb + 12H_2O$, Ferridcyanblei-Bleioxyd, $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_3(PbO_3H_2)_3 + 11H_2O$, Ferridcyanbleikalium, $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2K_2 + 6H_2O$, und Ferridcyanbleiammonium, $Fe_2C_{12}N_{12}Pb_2(NH_4)_2 + 6H_2O$. (Wien. Anz. 1878, 84.)

C. Lea, Ueber *Ammoniumsilberjodid*. Wenn Silberjodid der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetzt wird, so absorbirt es davon 3,6 p. c. und bildet nach Rammelsberg eine Verbindung, in welcher 1 Mol. Ammoniak verbunden ist mit 2 Mol. AgJ. Durch flüssiges Ammoniak geht das gelbe Jodsilber sofort in eine weisse Verbindung über. Das Verhalten dieser ammoniakhaltigen Körper gegenüber dem Lichte ist von dem des reinen Jodsilbers verschieden. Die Affinität von Jodsilber zu Ammoniak ist sehr gering. Wird der weisse Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, so lässt sich alles Ammoniak beseitigen und die gelbe Farbe tritt wieder auf. Schon durch blosses Stehen an der Luft wird die feuchte weisse Ammoniakverbindung wieder gelb, bevor sie trocknet. So lange aber noch Ammoniak vorhanden ist, zeigt die Verbindung ihr eigenthümliches Verhalten. AgJ durch überschüssiges KJ gefällt wird im Lichte selbst nach mehreren Monaten nicht schwarz. Dasselbe Jodid aber, unter Ammoniakflüssigkeit dem Lichte ausgesetzt, wird bald tief dunkelviolet wie Chlorsilber, eine Farbe, welche ganz verschieden ist von dem Grünlichschwarz, welches das AgJ bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat annimmt. Diese Verschiedenheit rührt ohne Zweifel daher, dass in letzterem Falle das unzersetzte gelbe AgJ die Farbe modificirt, während bei Gegenwart von Ammoniak kein gelbes Jodsilber vorhanden ist. Nach längerer Zeit wird das schwarzviolette Jodid wieder heller und endlich verschwindet die Färbung ganz unter Wiederauftreten der gelben Farbe des Jodids. Dieses Verhalten ist neu. Zwar weiss man, dass geschwärztes Jodsilber, wenn es mit einer Lösung von Jodkalium gewaschen und dem Lichte ausgesetzt wird, die schwarze Färbung wieder verliert, was daher rührt, dass sich das Jodkalium im Lichte zersetzt und das dadurch frei werdende Jod die Wirkung des Lichtes wieder aufhebt; allein das vorher erwähnte Verhalten ist ein durchaus anderes, die Bleichung des geschwärzten Niederschlages findet statt, selbst wenn man denselben vollständig auswäscht und unter reinem Wasser oder auch unter Ammoniak dem Lichte aussetzt. Führt man den Versuch in einer Probirröhre aus, so tritt die Bleichung unter Ammoniak nach einigen Stunden und unter Wasser nach etwa 3 Tagen ein. Wird aber das Jodid auf Papier dargestellt und dem Lichte ausgesetzt, während man es mit Ammoniak wäscht, so vollzieht sich die Schwärzung und die darauf folgende Bleichung schon nach wenigen Minuten. Doch ist in diesem Falle die Bleichung nicht so vollständig, wahrscheinlich wegen des Einflusses der organischen Substanz des Papieres. Die Bleichung rührt jedenfalls von einem Entweichen des Ammoniaks her, denn wenn man das geschwärzte Ammoniumjodid in einem Probirröhrchen mit conc. Ammoniakflüssigkeit und wohl verschlossen dem Lichte aussetzt, so tritt keine Bleichung ein. Es war interessant zu erfahren, ob bei der Schwärzung unter Ammoniak eine Zersetzung eintritt oder ob das Ammoniak das durch das Licht frei gewordene Jod wegnimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine Silberlösung mit überschüssigem KJ gefällt, der Niederschlag lange und vollständig ausgewaschen und einige Tage lang dem Lichte unter starker Ammoniakflüssigkeit ausgesetzt. Da Jodsilber in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist, so wurde die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit zuerst bei sehr niedriger Temperatur zur Trockne verdampft und dann der Rückstand mit Wasser gewaschen; hierbei gab das Wasch-

wasser zwar geringe, aber ganz unverkennbare Spuren von Jod. Um jeden Zweifel, dass in dem Niederschlage noch etwas überschüssiges Jodkalium enthalten gewesen sein konnte, zu beseitigen, wurde derselbe unter Anwendung eines Ueberschusses von Silbernitrat erzeugt und nach dem Auswaschen ebenso behandelt. Auch in diesem Falle enthielt das letzte Waschwasser Spuren von Jod. Es ist also klar, dass das Jodsilber zersetzt und das Jod von dem Ammoniak aufgenommen worden ist. Wenn Jodsilber unter Ammoniak in einem Probirröhrchen geschwärzt und die Röhre unverschlossen 1 oder 2 Tage lang im Dunkeln gelassen wird, so nimmt die Farbe einen Stich ins Rothe an. Hiernach macht die Farbe des Jodsilbers unter dem Einflusse von Licht die ganze Scala der Spectralfarben durch. Beginnend mit Weiss wird es unter dem Einflusse des Lichtes allmälig violet und zuletzt nahezu schwarz; diese dunkelviolette Substanz wird mit Wasser gewaschen braun, dann mit Ammoniak bedeckt im Dunkeln roth und im Sonnenlichte wieder gelb. Diese eigenthümlichen Beziehungen der Silberhaloide zu den Farben lassen die Auffindnng einer wahren Heliochromie nicht unmöglich erscheinen. (Amer. J. [3] **15**. 379.)

4. Organische Chemie.

J. Coquillion, Ueber die *Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohlenwasserstoffe bei Rothglühhitze*. Vf. hat vor einiger Zeit (1877. 561) auf die Volumvermehrung aufmerksam gemacht, welche auftritt, wenn man Kohlenwasserstoffe mit einer zur vollständigen Verbrennung ungenügenden Menge Sauerstoff über einen roth glühenden Palladiumdrath leitet. Er hat jetzt die Erscheinung genauer untersucht, um festzustellen, unter welchen Umständen und innerhalb welcher Grenzen diese Volumvermehrung eintritt. Es wurde sowohl mit trocknen als auch mit feuchten Gasen experimentirt und bediente sich dazu Vf. des von ihm „*Carbürometer*" genannten Apparates, den er zur technischen Gasanalyse construirt hat. Dieser Apparat besteht aus einem graduirten Volumeter, einem Aspirator, zwei Absorptionsgefässen mit geeigneten Flüssigkeiten und einem Verbrennungsapparate mit Palladiumdrath. Es lassen sich hiermit rasch hintereinander eine Reihe genügend übereinstimmender Versuche ausführen. Zuerst ist es leicht darzuthun, dass trocknes Sumpfgas, indem es sich nach der Gleichung $C_2H_4 = C_2 + H_4$ zersetzt, sein Volum verdoppelt. Man lässt das Gasvolum langsam und zu wiederholten Malen über den fast weiss glühenden Palladiumdrath streichen. In gleicher Weise zeigt man die Verdoppelung des Volums bei Anwendung von Aethylen: $C_4H_4 = C_4 + H_4$. In letzterem Falle setzt sich die Kohle in Form von Flocken, im ersteren als Coak ab. Bei diesen Versuchen wurden die Gase, ehe sie in den Verbrenner eintraten, durch Schwefelsäure getrocknet und nachher über Quecksilber gemessen. Unter Anwendung feuchter Gase erhielt man nicht das doppelte, sondern bei Sumpfgas das vierfache und bei Aethylen das sechsfache Volum. Aller Kohlenstoff verbrannte zu Kohlenoxyd und der Wasserstoff des Wassers addirte sich zu dem des Kohlenwasserstoffes. Es sind also in diesem Falle folgende Reactionen eingetreten:

$$C_2H_4 + 2HO = C_2O_2 + 6H \text{ und } C_4H_4 + 4HO = 2C_2O_2 + 8H.$$

Da der Palladiumdrath Wasserstoff selbst bei Rothglühhitze absorbiren kann, so ist es gut, mehrere Versuche hintereinander zu machen und in dem Verbrenner die Gase des vorhergehenden Versuches zu lassen. Man erhält so Resultate, welche mit der Theorie gut übereinstimmen. Diese Umwandlung der Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Wasserdampf beobachtet man auch, wenn die Gase mit Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff oder Kohlenoxyd gemengt sind. Operirt man mit unzureichenden Mengen Sauerstoff, so bildet sich Kohlenoxyd, Wasserstoff, Wasserdampf und Kohlensäure; bei Verminderung des Sauerstoffes vermehrt sich das Kohlenoxyd, im Gegentheile die Kohlensäure. Nimmt man 12 Vol. Sauerstoff auf 8 Vol. Sumpfgas, so tritt folgende Reaction ein:

$$2C_2H_4 + O_{12} = C_2O_2 + C_2O_4 + 6HO + H_2.$$

Vermehrt man die Menge des Sumpfgases, ohne die des Sauerstoffes zu verändern, so verläuft die Verbrennung in zwei Phasen: Während der ersten, welche man begrenzt, indem man das Gemenge zwei bis drei Mal rasch über den glühenden Palladiumdrath streichen lässt, entspricht sie dem obigen Schema; in der zweiten wird der nicht verbrannte Kohlenwasserstoff durch den Wasserdampf zersetzt. Mit gleichen Volumen Sauerstoff und Sumpfgas erhält man demnach:

1. Phase: $2C_2H_4 + O_{12} = C_2O_2 + C_2O_4 + H_2 + 6HO$
2. Phase: $C_2H_4 + 2HO = C_2O_2 + H_6$.

Mit Aethylen wurden analoge aber weniger glatte Resultate erhalten. Auch Acetylen verhält sich ähnlich. (C. r. **86**. 1197.)

Ad. Würtz, Ueber die *Polymerisation des Aethylenoxydes*. Vf. hat vor einiger Zeit ein Polymeres des Aethylenoxydes beschrieben, welches er zufällig in einer geschlossenen Röhre fand, die ein Jahr lang aufbewahrt worden war. Seitdem hat er verschiedene Versuche ausgeführt, um die Bedingungen festzustellen, unter denen das Aethylenoxyd Polymerisation erleidet. Es genügt, der Flüssigkeit ein wenig frisch geschmolzenen kaustischen Kalis

oder noch besser geschmolzenen Chlorzinks hinzuzufügen, um das Ganze nach Ablauf einiger Monate in eine feste Masse zu verwandeln. Geschmolzenes Chlorcalcium bringt diese Wirkung nicht hervor; unter seinem Einflusse wird das Aethylenoxyd braun und zersetzt sich mit der Zeit, wird aber nicht fest. (C. r. **86**. 1176.)

W. H. Greene, *Zersetzung des Aethylalkoholes durch Chlorzink bei hohen Temperaturen.* Lässt man Isobutylalkohol auf Chlorzink, welches in einer Quecksilberflasche stark erhitzt ist, einwirken, so bildet sich, wie gezeigt worden (Le Bel und Greene S. 370) ausser dem Isobutylen und dem Dimethyläthylen mit normaler Kette eine grosse Menge flüssiger höherer Kohlenwasserstoffe. Es erschien nun von Interesse zu untersuchen, ob eine ähnliche Polymerisation auch bei gewöhnlichem Alkohol eintritt. Der Alkohol floss tropfenweise auf das in einem guten Gasofen so stark als möglich erhitzte Chlorzink. Die entwickelten Gase passirten zur Condensation der flüssigen Producte ein Kühlrohr, traten dann zur Absorption von etwa gebildetem Butylen in eine Waschflasche mit Petroleum u. zuletzt in Brom. Das erhaltene Bromid bestand ausschliesslich aus Aethylenbromid, und durch das Petroleum war fast nichts absorbirt worden. Dagegen wurden reichliche Mengen von Wasserstoff und Chlorwasserstoff und auch eine geringe Quantität Aethan entwickelt. Die durch das Kühlrohr condensirte Flüssigkeit enthielt ausser unzersetztem Alkohol eine kleine Menge Aether und ölige Producte, wahrscheinlich Polymere des Aethylens, sowie Wasser und Aldehyd. Da die Menge des letzteren ungefähr der des Aethylens entsprach, so lässt sich die Reaction wahrscheinlich durch die Gleichung

$$2\,C_2H_6O = C_2H_4O + C_2H_4 + H_2O + H_2$$

ausdrücken. (C. r. **86**. 1140.)

Hanriot, Ueber eine neue Methode zur *Darstellung des Propylglykols*. Bei einer Untersuchung über die Glycerinverbindungen hat Vf. eine Methode zur Darstellung des Propylglykols gefunden, welche eine sehr gute Ausbeute giebt. Die chlorirten Verbindungen reduciren sich sehr schwer, indem der grösste Theil derselben, wie Vf. gezeigt hat, aus Polyglycerinverbindungen besteht. Vf. kam deshalb auf den Gedanken, das Acetobromhydrin anzuwenden. Dieses wird leicht durch Einwirkung von Acetylbromid auf Glycerin erhalten. Das Reactionsproduct wird im Vacuum destillirt und geht unter einem Drucke von 100 mm bei 175° fast vollständig über. Diese Destillation ist nothwendig, denn das rohe Product enthält eine kleine Menge höherer Verbindungen, von denen man nachher den Propylglykol nicht mehr befreien kann. Die Hydrogenisation erfolgt in neutraler Lösung durch das Kupfer-Zink-Paar von Gladstone und Tribe. Sie ist nach 24 Stunden vollendet. Die hauptsächlichste Schwierigkeit besteht darin, das erhaltene Acetat des Propylglykols aus seiner wässerigen Lösung abzuscheiden, da dasselbe mit dem Wasser überdestillirt und daraus durch Aether nicht ausgeschüttelt werden kann. Man setzt dem Reductionsproducte in der Wärme überschüssiges kohlensaures Kali zu, um das Zink als Carbonat zu fällen und erschöpft das Magma mit Alkohol. Der essigs. Propylglykol wird durch alkoholisches Kali verseift und giebt ein bei 188° destillirendes Product, welches alle Eigenschaften des von Wurtz beschriebenen Propylglykols besitzt; es ist deshalb als Isopropylglykol, $CH_2OH—CHOH—CH_3$, zu betrachten. (C. r. **86**. 1139.)

W. H. Greene, Ueber eine *neue Bildungsweise des Aethyloxydes*. In einer früheren Mittheilung (1877. 755) hat Vf. gezeigt, dass durch Einwirkung von Natron auf Aethylenbromid Aethylenoxyd entsteht. Als er bei 180° Natron auf Aethyljodid einwirken liess, beobachtete er die Bildung einer beträchtlichen Menge von Aethyloxyd, welches durch seine Eigenschaften und durch die durch Jodwasserstoff bei 100° bewirkte Umwandlung in Aethyljodid charakterisirt wurde. (C. r. **86**. 1141.)

Hanriot, Ueber ein *Isomeres des Monochlorhydrins von Glycerin*. Die Theorie lässt für den ersen Chlorwasserstoffäther des Glycerins zwei Isomere voraussehen, von denen das eine den gechlorten Propylglykol und das andere den gechlorten Isopropylglykol repräsentiren würde:

$$CH_2OH—CHCl—CH_2OH \text{ und } CH_2OH—CHOH—CH_2Cl.$$

Berthelot hat den zweiten dieser Aether durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Glycerin erhalten. In der That bildet sich diese Verbindung hierbei in überwiegender Menge, aber es entsteht dabei auch eine kleine Quantität des ersteren. Die höheren Producte, welche bei der Destillation im Vacuum zwischen 145 und 160° übergehen, wurden der Rectification unterworfen. Ein Dreiweghahn, welcher den Destillationsapparat mit der Vorlage verbindet, gestattet die letztere zu wechseln, ohne die Destillation zu unterbrechen. Durch diesen Kunstgriff lässt sich die Destillation im Vacuum ebenso gut ausführen als bei gewöhnlichem Drucke. Vf. konnte so etwa 100 g einer farblosen Flüssigkeit isoliren, welche unter einem Drucke von 10 mm bei 146° siedete, während das gewöhnliche Monochlorhydrin unter denselben Bedingungen bei 139° übergeht. Der erhaltene Körper hat genau die Zusammensetzung des Monochlorhydrins. Er muss mit demjenigen, welchen Henry durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Allylalkohol erhalten hat, identisch sein. Vf. wird diese Identität übrigens noch direct zu verificiren suchen. Es ist schwierig, die Constitution des Productes durch eine Reaction festzustellen, da das Monochlorhydrin bei allen

Transformationen, denen man es unterwirft, eine grosse Menge von Polyglycerinverbindungen giebt. (C. r. **86.** 1139.)

L. Barth und **G. Goldschmiedt,** Ueber die *Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 846; C.-Bl. 1878. 323.)

Ed. Linnemann und **B. Brauner,** Ueber die *directe Umwandlung des Isobutyljodürs in Trimethylcarbinolamin.* Höchst sorgfältig gereinigtes Isobutyljodür wurde mit trocknem Silbercyanat erwärmt und das Reactionsproduct mit gepulvertem Aetzkali in einem hinten geschlossenen Verbrennungsrohre erhitzt. Hierbei entwich eine gewisse Menge eines Gases, welches theilweise von Brom absorbirt wurde. Ferner sammelte sich in der vorgelegten Salzsäure eine geringe Menge eines unlöslichen untersinkenden Oeles, welches aus salzs. Butylamin bestand. Dieses wurde mit Aetzkali und Wasser destillirt und die so erhaltene freie Base dann auf das Sorgfältigste fractionirt. Hierbei erhielt man von 43 g Rohproduct 18,5 g Trimethylcarbinolamin (zwischen 45 und 47° siedend), und 9,5 g Isobutylamin (zwischen 65 und 67° siedend). Zwischen beiden gingen 11 g eines Gemenges über. Das Trimethylcarbinolamin ist eine farblose, leicht bewegliche, äusserst flüchtige, stark ammoniakalisch riechende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, deren Dampf in grösserer Menge eingeathmet betäubend wirkt. Es greift Kautschuk und Kork stark an. Es ist mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbar und scheint ein Hydrat damit zu bilden, da es nach Zusatz einiger Tropfen Wasser eine syrupdicke Beschaffenheit annimmt. Versuche, dieses Hydrat in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten, sind bis jetzt gescheitert. Pottasche und Kali scheiden die Base leicht aus der wässerigen Lösung ab. Da diese Base bei der Fractionirung der Hauptsache nach bei dem Theilstriche 46° überging und hierbei der Luftdruck = 746,5 mm, Lufttemperatur 15,5° C., Quecksilber im Dampf bis +20° C., Temperatur des äusseren Fadens 52° C. war, so ergiebt sich die controlirte Angabe zu 45,74° C., Correctur für den Faden =0,08, Correctur für den Druck 0,58 und somit der corrigirte und reducirte Siedepunkt zu 46,4° C. Früher fand Verf. den Siedepunkt für 740 mm bei 45 bis 46° C. Das corrigirte spec. Gewicht wurde bei 0° C. zu 0,7155, bei 7,8° C. zu 0,7078 und bei +15° C. zu 0,7004 gefunden, woraus sich der wirkliche Ausdehnungscoëfficient für 1° C. zu 0,00140 zwischen 0 und 7,8° C. und zu 0,00144 zwischen 7,8 und 15° C. ergiebt. Die Salze des Trimethylcarbinolamins unterscheiden sich ziemlich bestimmt von denen des Isobutylamins, wie Vf. an der Vergleichung des salzsauren Salzes, des Platindoppelchlorides, des schwefels., salpeters. und oxals. Salzes zeigt. Den Mechanismus der Reaction, welche die Bildung des Trimethylcarbinolamins zur Folge hat, könnte man sich auf Grund der beobachteten Thatsachen folgendermaassen erklären. „Das Isobutyljodür wirkt zunächst auf das Silbercyanat unter Bildung von Jodsilber, Cyansäure und Isobutylen ein. Das Isobutylen entweicht, während die Cyansäure sich mit einem Moleküle cyans. Silber zu einem „sauren dicyansauren Silber" vereinigt. Da zur Bildung dieser neuen Substanz die Hälfte des cyansauren Silbers in Form von Silbercyanat verwendet wird, so wird auch nur die Hälfte des in Reaction gesetzten Isobutyljodürs sich an der erst erwähnten Reaction betheiligen können, die zweite Hälfte wird sich gegenüber nunmehr dem neu gebildeten Dicyanat finden. Diese beiden letzteren wirken endlich entweder direct unter Jodsilberbildung auf einander ein und erzeugen bei stattfindender Umlagerung ein saures dicyansaures Trimethylcarbinol, oder d.r Bildung letzterer Substanz geht Butylenbildung und Wiederanlagerung desselben voraus. Das saure dicyansaure Trimethylcarbinol aber liefert zuletzt beim Zersetzen mit Kali auf ein Molekül Trimethylcarbinolamin ein Molekül Ammoniak." In der That sprechen auch die quantitativen Verhältnisse der Producte für diese Erklärung. Allein Vf. lässt nicht unerwähnt, dass auch andere Erfahrungen vorliegen, welche es wenig wahrscheinlich machen, dass die Reaction wirklich so verläuft, ja Erfahrungen, welche feststellen, dass die Einwirkung überhaupt einen verschiedenen, nicht immer gleich bleibenden Verlauf nehmen kann. Der Verlauf der Einwirkung von Isobutyljodür auf Silbercyanat ist demnach keineswegs zur Zeit festgestellt und damit auch nicht ersichtlich, in welcher Weise die Umwandlung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe erfolgt. (Ann. Chem. **192.** 63.)

v. Rechenberg, Ueber die *Einwirkung von Jod auf kohlensaures Guanidin u. Nitrosoguanidin.* Veranlasst durch die Mittheilungen von Kamenski (S. 371) berichtet Verf. über Versuche, die er in der Absicht unternommen hat, einfach substituirte Guanidine, als Ausgangspunkte weiterer Untersuchungen, darzustellen, nachdem er die Unmöglichkeit eingesehen, die freie Guanidinbase in hinreichenden Quantitäten rein zu erhalten. Durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf kohlens. Guanidin wurden Krystalle erhalten, die wahrscheinlich jodwasserstoffsaures Guanidin sind. Eine conc. Lösung von kohlens. Guanidin direct mit Jod behandelt, gab Krystalle, welche Jod, aber auch noch Kohlensäure enthielten; kohlensäurefreie Krystalle eines Jodsubstitutionsproductes wurden durch Zusammenreiben von kohlens. Guanidin mit Jod gewonnen. Auch nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky (abwechselndes Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine conc. Lösung von kohlens. Guanidin) konnte Verf. jodhaltige Krystalle erhalten, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. — Nitrosoguanidin gab sowohl mit alkoholischer Jodlösung

als auch mit Jod direct zusammengerieben und endlich unter gleichzeitiger Anwendung von Quecksilberoxyd und Jod ein jodhaltiges Product. Eine Formel für diese Verbindungen hat noch nicht aufgestellt werden können. (Ber. Chem. Ges. **11**. 870.)

M. Nencki, Ueber *Guanidinkohlensäureäther*. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Guanamine hat Vf. auch das Verhalten des Chlorkohlensäureäthers gegen Guanidin in den Kreis derselben gezogen und gefunden, dass Guanidin, mit Chlorkohlensäureäther zusammengebracht, unter Temperaturerhöhung sich zu Guanidodikohlensäureäther und salzsaurem Guanidin gemäss der Gleichung:

$$[HN{=}C{-}(NH_2)_2]_2 + (ClCO_2{-}C_2H_5)_2 = HN{=}C{-}(NH{-}CO_2{-}C_2H_5)_2 + (CN_3H_5HCl)_2$$

umsetzt. Guanidindikohlensäureäther mit alkoholischem Ammoniak auf 100° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, lieferte eine Base, der Vf. damals die Formel $C_6N_6H_{12}O_4$ beilegte und sie *Guanolin* (1875. 51) nannte. Zur Verdoppelung der einfachen aus den Analysen hervorgehenden Formel $C_4H_9N_3O_2$ ist er damals hauptsächlich dadurch veranlasst worden, dass die Base auch mit überschüssiger Schwefelsäure nur ein Salz von der Zusammensetzung $C_6N_6H_{12}O_4SO_4H_2$ lieferte, weshalb er es als ein saures betrachtete und folglich die Formel $C_3N_6H_{12}O_4$ als den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung der Base angesehen hat. Nachdem er aber gesehen, dass das Melamin mit Schwefelsäure vorzugsweise das neutrale Salz bildet und wie unbeständig das saure schwefelsaure Melamin ist, hielt er es für wünschenswerth, ein Salz des Guanolins mit einer einbasischen Säure zu analysiren und so endgültig dessen moleculare Zusammensetzung festzustellen. Er hat daher von Neuem das Guanolin dargestellt und durch Auflösen der Base in wenig verdünnter Salpetersäure das in schönen rhombischen Säulen krystallisirende salpetersaure Salz bereitet. Die Elementaranalyse dieses Salzes zeigt nun, dass der Base nicht die verdoppelte, sondern die einfache Formel $C_4N_3H_9O_2$ zukommt. Dem entsprechend hat auch das früher vom Vf. analysirte Platindoppelsalz des Guanolins die normale Zusammensetzung eines Platinsalmiaks, d. h. $(C_4H_9N_3O_2)_2 2HClPtCl_4$ und das schwefels. Salz ist ein neutrales, nach der Formel $(C_4H_9N_3O_2)_2 SO_4H_2$ zusammengesetztes Salz. Die Formel $C_4H_9N_3O_2$ des Guanolins ist aber die empirische Formel des Guanidinmonokohlensäureäthers: $C{=}NH(NH_2)(NH{-}CO_2{-}C_2H_5)$ und Vf. zweifelt nicht daran, dass die von ihm als Guanolin bezeichnete Base wirklich dieser Aether ist. Seine Entstehung aus dem Guanidodikohlensäureäther beim Erhitzen mit Ammoniak erklärt sich dadurch sehr einfach:

$$C{=}NH(NH{-}CO_2{-}C_2H_5)(NH{-}CO_2{-}C_2H_5) + NH_3 = C{=}NH(NH_2)(NH{-}CO_2{-}C_2H_5) + NH_2{-}CO_2{-}C_2H_5.$$

Guanidodikohlensäureäther. — Guanidomonokohlensäureäther. — Urethan.

Die vom Vf. erhaltenen Resultate, verglichen mit denen, die kürzlich Bässler (1877. 659) bei seinen Untersuchungen über das Verhalten des Chlorkohlensäureäthers zu Cyanamid erhielt, zeigen, dass zwischen Guanidin und Cyanamid in ihrem Verhalten gegen Reagentien eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung besteht. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Cyanamid entsteht, ähnlich wie beim Guanidin, der Cyamidodikohlensäureäther, und ebenso wird der letztere durch Einwirkung von Ammoniak in Cyamidokohlensäureäther u. Urethan gespalten. Diese Aehnlichkeit im Verhalten gegen Reagentien lässt auf eine Aehnlichkeit in der molecularen Structur der beiden Körper schliessen. (J.pr. Chem. [N. F.] **17**. 237.)

H. G. H. Fenton, Ueber die *Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf Harnstoff*. Wird Harnstoff in der Kälte bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit einem unterchlorigs. Salze behandelt, so wird nur die Hälfte seines Stickstoffes in freiem Zustande abgeschieden (was, wie bekannt, bei der Einwirkung von unterbromigs. Natron gleichfalls stattfindet). Wendet man aber anstatt des freien Alkalis kohlens. Alkali an, so tritt aller Stickstoff aus. Was den im ersten Falle verbleibenden rückständigen Stickstoff betrifft, so meint Vf., dass derselbe in Form von Cyansäure mit dem Alkali verbunden ist:

$$2N_2H_4CO + 3NaClO + 2NaHO = 2NaCNO + N_2 + 3NaCl + 5H_2O.$$

(Chem. N. **37**. 211.)

M. v. Schmidt, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Phenoldisulphosäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 852; C.-Bl. 1878. 271.)

C. L. Jackson und **A. W. Field**, Ueber *Parachlorbenzylchlorid* und seine Derivate. (Ber. Chem. Ges. **11**. 904.)

M. Kretschy, Ueber *Trisulphooxybenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 858; C.-Bl. 1878. 324.)

Osc. Jacobsen, Zur *Constitution der Metaxylolsulphonsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 893.)

M. W. Iles und **Ira Remsen**, Ueber die *Oxydation der Xylolsulphosäure*. In dieser Mittheilung geben die Vff. einige Berichtigungen über die beiden Xylolsulphamide, deren

Verhalten bei der Oxydation sie studirten, sowie über die daraus erhaltenen Säuren. (Ber. Chem. Ges. **11**. 888.)

H. Götter und **A. Michaelis**, Ueber die *Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid* und über *einfach phenylirten festen Phosphorwasserstoff*, $C_6H_5P_4H$. Bei der Einwirkung von überschüssigem Wasser auf Phosphenylchlorid bildet sich, wie früher gezeigt worden ist, phosphenylige Säure (1865. 78). Wendet man aber unzureichende Mengen von Wasser an, so verläuft die Reaction anders. Neben wenig phosphenyliger Säure entsteht hauptsächlich Phosphenylsäure und Diphenylphosphinsäure und ausserdem zwei feste Verbindungen, von denen die eine ein phenylirter fester Phosphorwasserstoff, $C_6H_5PH_4$, ist, während die andere die Zusammensetzung $(C_6H_5)_3P_5O_3H$ hat, d. h. ein einfacher phenylirter Phosphorwasserstoff, in welchem das mit dem Phosphor verbundene Wasserstoffatom durch den Rest der phosphenyligen Säure, OPC_6H_5OH, ersetzt ist. Die Ausbeute an Diphenylphosphinsäure beträgt gegen 30 p. c. des angewandten Phosphenylchlorides, und es ist daher diese Reaction die ergiebigste und einfachste Methode zur Darstellung dieser Säure. (Ber. Chem. Ges. **11**. 885.)

G. Goldschmiedt, Ueber die *Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes* aus Marokko durch schmelzendes Kalihydrat. (Ber. Chem. Ges. **11**. 850; C.-Bl. 1878. 256.)

Leonhardi, Die *Verfälschung der ätherischen Oele und deren Nachweisung*. (Arch. Pharm. [3] **12**. 490.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Frid. Sandberger, Ueber das *Vorkommen des Zinns in Silicaten*. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **37**. 202.)

F. C. Schneider und **M. Kretschy**, *Analyse der Schwefelthermen* zu Baden nächst Wien. (Wien. Sitzungsber. II. **76**. 476; C.-Bl. 1877. 614.)

H. Vohl, Zusammensetzung des *Gerolsteiner Schlossbrunnens* bei Pelm in der Eifel. (Ber. Chem. Ges. **11**. 877.)

H. Vohl, Die *Mineralbestandtheile der Quelle in Marpingen*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 878.)

8. Technische Chemie.

W. Brenton, Ueber *Kryolith und seine Verwendungen*. (Arch. Pharm. [3] **12**. 539.)

M. Badoureau, Die *Darstellung des Nickels*. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **37**. 182. 205. 212.)

H. Pellet, *Einwirkung verschiedener Substanzen auf den krystallisirbaren Zucker*. Verschiedene Chemiker haben sich mit Untersuchungen dieser Art beschäftigt. Insbesondere hat Girard die Quantität der Glykose bestimmt, welche sich beim Raffiniren des Rohrzuckers bildet und seine Versuche scheinen darzuthun, dass die Umwandlung der Saccharose höchst wahrscheinlich auf eine Veränderung der ursprünglich darin vorhandenen Glykose u. auf einen durch die Producte dieser Aenderung ausgeübten Einfluss zurückzuführen ist (siehe die 1876. 650 cit. Abhandl.)

Da aber Girard zu seinen Versuchen nur Melasse verwandte und die in dieser enthaltenen Substanzen jede für sich einen besonderen Einfluss auf den Zucker ausüben können, so hat Vf. diese Versuche wiederholt und die Einflüsse der Zeit, der Temperatur, der Concentration der Glykose, der Mineralsalze und der organischen Salze gesondert studirt. Dabei hat sich Folgendes ergeben. Unter dem Einflusse der Zeit und der Wärme ändern sich verdünnte Lösungen rascher als concentrirte. Glykose begünstigt die Umwandlung des Zuckers in Glykose und zwar proportional ihrer Menge; doch wird ihr Einfluss auf die Saccharose gleich Null, wenn die Lösungen gesättigt sind. Mineralsalze wirken bei einer gewissen Temperatur stark auf den Zucker ein. Organische Salze sind von sehr unbedeutender Wirkung. Die in den Melassen der Raffinerien vorhandene Glykose ist ein Product der vereinigten Wirkung der Zeit, der Wärme, der Glykose, der Mineralsalze und überdies der Menge der in den raffinirten Zuckern normal vorhandenen u. in die Melasse übergehenden Glykose. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 394.)

Alb. Schmidt, *Verfälschung und Prüfung von Bier*. Die meisten Verfälschungen des Bieres entspringen aus der zu sparsamen Verwendung der Materialien und dem nicht hinreichend starken Einsieden, so dass es nur wenig haltbar ist. Es wird dann bald aller Zucker verzehrt und saure Gährung tritt ein, während der Zucker- und Alkoholgehalt abnimmt. Zur „Verbesserung" dienen Natriumdicarbonat, Potasche, Kreide und zum Klären häufig auch Kalbsfüsse, Schafsdarm, Tischlerleim, Hausenblase, Alaun, während man zur Maskirung des hierdurch oft hervortretenden unangenehmen Beigeschmackes Glycerin anwendet; dieses setzt man auch dem gänzlich zuckerfreien Biere zu, um dasselbe wieder „vollmundig" zu machen. Auch aromatische Stoffe, wie Cardamomen, Coriander, Ingwer etc. werden zur Verdeckung des säuerlichen Geruches benutzt. Eine andere Art der Bierfälschung bezieht sich auf die eigentlichen Surrogate von Malz und Hopfen. Jene sind Traubenzucker, Stärkezucker oder Stärkesyrup, und zu diesen gehört die stattliche Reihe

von aromatischen und bitteren Stoffen, als: Enzian, Aloë, Wermuth, Weidenrinde, Wachholder, Quassia, Bitterklee, Cardobenedicten, Tausendgüldenkraut, Sumpfporst, an welche sich geradezu giftige Substanzen schliessen, wie Kokkelskörner, Coloquinten, Zeitlosensamen, Seidelbast, Spanischpfeffer, Bilsenkraut, Belladonna, Krähenaugen und endlich die gleichfalls giftige Pikrinsäure. Vf. bemerkt jedoch, dass diese letztere Verfälschung viel weniger allgemein ist, als man vielfach glaubt. Eine dritte Art von Verfälschung besteht endlich einfach in der Beimengung von Brunnenwasser. — Vf. knüpft hieran eine Bemerkung über die physikalische Beschaffenheit des normalen Bieres und bespricht dann die Prüfung des Bieres auf seine Normalbestandtheile: Kohlensäure, Alkohol, Extract und Phosphorsäure. Hierauf giebt er noch eine Uebersicht der Mittel, welche zur Auffindung der in verdorbenen oder absichtlich verfälschten Bieren vorkommenden abnormen Bestandtheile dienen. (Arch. Pharm. [3] **12**. 392.)

Thermische Versuche über die Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification,

von

BERTHELOT.

Durch seine letzte Untersuchung (S. 443) hat Vf. die chemischen Bedingungen bei der Bildung des Essigäthers unter Mitwirkung von Salzsäure festgestellt. Diese Versuche haben den Einfluss des Wassers und der Verbindungen, welche dasselbe mit der Salzsäure eingeht, klar gelegt. Um die Discussion der Erscheinung weiter zu führen, ist es nothwendig, nicht allein die gebildeten Aether, sondern auch die übrigen Producte, welche durch die wechselseitige Einwirkung der sechs vorhandenen Körper: Alkohol, Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Aethylchlorid und Essigsäureäther zu studiren:

I. *Salzsäureverbindungen.* — Hierher gehören die folgenden Körper:

1. *Hydrate.* Das krystallisirbare Hydrat, $HCl + 2H_2O_2$, entwickelt bei seiner Bildung im flüssigen Zustande $+11{,}6$ Cal., und in dieser Verbindung besitzt die Salzsäure selbst in der Kälte noch eine beträchtliche Spannung; das flüssige Hydrat $HCl + 6{,}5\,H_2O_2$ entwickelt bei seiner Bildung $+14{,}0$ Cal., und hierin hat die Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ihre Spannung vollständig verloren. Mit überschüssigem Wasser entwickelt die Salzsäure bei 18^0 $+17{,}4$ Cal.

2. *Alkoholate.* Der Alkohol löst bis 330 Vol. Chlorwasserstoffgas auf u. bildet damit eine Verbindung, welche nahezu die Formel $HCl + C_4H_6O_2$ besitzt. (Es wurden bei 2 Versuchen 1,14 und 1,17 $C_4H_6O_2$ bei 13^0 gefunden.) Diese Verbindung ist den krystallinischen Verbindungen des Duleits mit Chlorwasserstoff, welche von BOUCHARDAT untersucht sind, zu vergleichen. Aber die Chlorwasserstoffsäure bleibt in ihrer alkoholischen Lösung mehrere Stunden lang unverbunden und lässt sich durch Zusatz von Wasser und salpetersaurem Silber vollständig trennen. Destillirt man die gesättigte alkoholische Flüssigkeit, so entwickelt sich zuerst Chlorwasserstoff; bei 83^0 geht eine Flüssigkeit über, welche nahezu die Zusammensetzung $HCl + 3{,}2\,C_4H_6O_2$ besitzt. Allein diese Verbindung ist nicht sehr beständig, jedenfalls in Folge der allmäligen Bildung von Aethylchlorid und Wasser. Dampft man zwei Gemenge, von denen das eine $HCl + 1{,}2\,C_4H_6O_2$ und das andere $HCl + 4{,}5$ $C_4H_6O_2$ enthält, bei 12^0 im Luftstrome ab, so erhält man eine fast identische Verbindung, nämlich $HCl + 3{,}1\,C_4H_6O_2$ im ersteren, und $HCl + 3{,}3\,C_4H_6O_2$ im letzteren Falle. Man kann daher die Existenz eines Alkoholates von der Formel $HCl + 3\,C_4H_6O_2$ annehmen, welches dem gesättigten Hydrate $HJ + 3\,H_2O_2$ entspricht.

Die Reaction von Chlorwasserstoff auf Alkohol entwickelt:

$HCl + 1{,}15\,C_4H_6O_2$ bei 12°	+10,0 Cal.
$HCl + 1{,}59\,C_4H_6O_2$ bei 12°	+11,5 „
$HCl + 300\,C_4H_6O_2$ bei 12°	+17,35 „

Hieraus erhält man durch Interpolation

$$HCl + C_4H_6O_2 : +10{,}6;\quad HCl + 3\,C_4H_6O_2 : +13{,}8.$$

Die Zahlen stehen denen, welche der Bildung der Hydrate entsprechen, nahe und deshalb sind diese beiden Classen von Verbindungen vergleichbar.

3. *Chlorhydrat der Essigsäure.* Diese Verbindung entspricht bei 13° gesättigt der Formel $HCl + 5{,}8\,C_4H_4O_4$, aber sie giebt ihre Salzsäure sowohl bei der Destillation als auch beim Abdampfen im Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur vollständig ab:

HCl Gas + $5{,}8\,C_4H_4O_4$ bei 13° entwickelt . . .	+6,22 Cal.
HCl Gas + $41\,C_4H_4O_4$ „ . . .	+7,10
HCl Gas + $200\,C_4H_4O_4$ bei 16° entwickelt . . .	+7,09.

Diese Werthe betragen noch nicht die Hälfte von denjenigen, welche man mit Wasser und Alkohol erhält, woraus folgt, dass beide Arten von Verbindungen nicht vergleichbar sind.

In der That bindet die geringste Spur Wasser, welches in der Essigsäure enthalten ist, Salzsäure, und diese lässt sich weder in der Kälte im Luftstrome, noch durch Destillation eliminiren; das Wasser entzieht also der Essigsäure den Chlorwasserstoff.

Man erkennt zugleich, dass bei der Bildung von Acetylchlorid aus einer Lösung von Chlorwasserstoff in Essigsäure eine Absorption —5,5—7,1 = —12,6 Cal. erfolgt, und hieraus erklärt sich, warum diese Umwandlung nicht eintritt, wohl aber die umgekehrte:

$$C_4H_3ClO_2 + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + HCl\text{ Gas} : +5{,}5.$$

Damit die Bildung von Acetylchlorid aus Chlorwasserstoff möglich wird, ist es nothwendig, noch einen neuen Körper einzuführen, welcher fähig ist, sich mit dem Wasser zu verbinden und dabei eine grössere Menge von Wärme als 5,5 Cal. zu entwickeln. Ein solcher Körper ist das Phosphorsäureanhydrid oder eine ähnliche wasserentziehende Verbindung. Das Acetylchlorid entsteht nicht nur nicht direct, sondern der Alkohol würde auch diese Ergänzung der Energie von 5,5 Cal. nicht liefern können, was nöthig sein würde, wenn die neuerlich aufgestellte Ansicht richtig wäre, nach welcher die ätherificirende Wirkung der Chlorwasserstoffsäure sich dadurch erklären soll, dass zuerst Acetylchlorid entsteht, welches dann durch den Alkohol unter Bildung von Essigäther zersetzt werde. Bei der Verbindung von Alkohol mit Wasser, H_2O_2, bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln sich nur +0,28 Cal. (Dupré und Page) bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Alkohol, und +2,6 (nach des Vf's. Versuchen) bei einem grossen Ueberschusse von Wasser. Also kann sich das Acetylchlorid weder bei Gegenwart von Wasser noch bei Gegenwart von Alkohol bilden. Uebrigens kann es neben Alkohol gar nicht bestehen. Derselbe zersetzt es augenblicklich vollständig unter Entwickelung von +19,3 Cal., wie aus den thermischen Messungen des Vf's. hervorgeht.

4. *Chlorhydrat des Essigäthers.* Diese Verbindung entspricht bei 12° gesättigt der Formel $HCl + 1{,}36\,C_4H_4(C_4H_4O_4)$; bei niedriger Temperatur würde sie sich ohne Zweifel nach gleichen Aequivalenten bilden. Sie ist weniger beständig als die Hydrate und Alkoholate. Bei der Destillation giebt sie schon vor 70° den Chlorwasserstoff vollständig ab, wobei ein wenig Aethylchlorid und Essigsäure entstehen. Wird sie bei 12° im Luftstrome eingedampft, so entweicht viel mehr Chlorwasserstoff als Essigäther; nach 2 Stunden hat man: $HCl + 6{,}1\,C_4H_4(C_4H_4O_4)$ und nach sechs Stunden: $HCl + 12\,C_4H_4(C_4H_4O_4)$, eine Verbindung, welche sich nun nicht mehr erheblich ändert.

HCl + 1,36 $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ gesättigt bei 12° entwickelt	.	+ 8,82 Cal.
HCl + 2,64 „ „	.	+ 9,82
HCl + 11,84 „ „	.	+ 11,84.

Diese Werthe halten die Mitte zwischen denen der Essigsäureverbindung und der Alkoholate und Hydrate.

Das Chlorhydrat des Essigäthers verwandelt sich bei 200° rasch, bei 100° langsam und bei gewöhnlicher Temperatur noch langsamer in Aethylchlorid und Essigs. Diese Reaction kann also die Aetherification eines Gemenges von Essigsäure und Alkohol unter Mitwirkung von Salzsäure nicht begünstigen, sie beeinträchtigt dieselbe vielmehr. Uebrigens wird diese Verbindung durch Wasser und Alkohol augenblicklich zerstört, was aus den thermischen Messungen hervorgeht. In der That wird schon durch eine geringe Menge Alkohol im Essigäther die durch die ersten Portionen Chlorwasserstoff entwickelte Wärme bis auf +16,4 erhöht, eine Zahl, die derjenigen, welche für reinen Alkohol beobachtet wurde (17,3) nahe steht, und hieraus ergiebt sich, dass der Alkohol dem Essigäther die Salzsäure entziehen muss.

5. *Aethylchlorid* vermag nur wenig Volumen Chlorwasserstoff aufzulösen.

II. *Essigsäureverbindungen.* — Die Verbindungen der Essigsäure mit Wasser, Alkohol und Aether sind wenig beständig und entwickeln wenig Wärme.

$C_4H_4O_4$ + H_2O_2 absorbirt	−0,15 (Favre u. Quaillard)
$C_4H_4O_4$ + viel Wasser entw. bei 7° . . .	+0,40 (Berthelot u. Louguinine)
$C_4H_4O_4$ + $C_4H_6O_2$ bei 12° absorbirt . . .	−0,06
$2C_4H_4O_4$ + $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ bei 13° entwickelt . .	+0,26
1,27 $C_4H_4O_4$ + $C_4H_4(HCl)$ bei 13° entwickelt . .	+0,02.

III. *Hydrate.* — Der Alkohol und die Aether entwickeln, wenn man sie in einer grossen Menge Wasser löst, sehr bemerkbare Mengen von Wärme, aber ihre Verbindungen besitzen wenig Beständigkeit:

$C_4H_6O_2$: + 2,6 Cal. bei 12°; $C_4H_4(C_4H_4O_4)$: + 3,1 Cal. bei 16°.

Für Aethylchlorid und Wasser kann man einen Werth von derselben Grösse wie für Chloroform annehmen, nämlich +2,2.

Die Bildung dieser Hydrate ist beachtenswerth, da sie die zur directen Bildung der zusammengesetzten Aether erforderliche Energie liefern kann; diese Bildung nämlich findet nach des Vf's. Untersuchungen unter Wärmeabsorption (−2,0 für Essigäther) statt. Allein da die Verbindungen dieser Ordnung theilweise dissociirt werden, so ist klar, dass die beiden umgekehrten Reactionen unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes zugleich eintreten können.

IV. *Verbindungen zwischen Alkohol, Essigäther, Aethylchlorid etc.*

$C_4H_6O_2$ + 0,59 $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ bei 12° absorbirt	−0,09	(ungefähr)
1,7 $C_4H_6O_2$ + $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ „	−0,15	
1,23 $C_4H_6O_2$ + $C_4H_4(HCl)$ „	−0,2	
$C_4H_4(HCl)$ + 0,93 $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ bei 11,5°	−0,08	

V. *Schlussfolgerungen.* Nachdem diese Resultate festgestellt sind, lassen sich die Vorgänge bei der Aetherification der Essigsäure unter Mitwirkung von Salzsäure vollständig übersehen. Es möge angenommen werden, dass überschüssiger Alkohol auf ein Gemenge beider Säuren einwirke, wobei der Einfachheit wegen die letzteren in äquivalenten Mengen gedacht werden mögen. Es sind dann zwei Reactionen möglich.

1. Die Bildung des Essigäthers ist von folgenden thermischen Effecten begleitet:

$C_4H_6O_2$ flüssig + $C_4H_4O_4$ flüss. = $C_4H_4(C_4H_4O_4)$ flüss. + H_2O_2 flüssig absorb.	− 2,0	+15,0.
Lösung des Essigäthers in überschüssigem Alkohol	− 0,1	
Lösung des Wassers in überschüssigem Alkohol	+ 0,3	
Lösung von HCl (Gas) in überschüssigem Alkohol	+17,4	

2. Für die Bildung einer äquivalenten Menge Aethylchlorid hat man:

$C_4H_6O_3$ flüss. + HCl Gas = C_4H_5Cl flüss. + H_2O_3 flüssig . .	ca. +3,4	
Lösung des Aethylchlorides in überschüssigem Alkohol . . .	„ −0,3	+3,3.
Lösung des Wassers in überschüssigem Alkohol	„ +0,3	
Lösung von $C_4H_4O_4$ flüssig in überschüssigem Alkohol . . .	„ −0,1	

Die erste Reaction würde also +11,7 Cal. mehr entwickeln als die zweite, welcher Ueberschuss hauptsächlich auf die Bildung des Alkoholchlorhydrates zurückzuführen ist. Die Bildung des Essigäthers ist in der That die erste Reaction, welche erfolgt, ohne dass irgend welche Theilung eintritt.

Ebenso bildet sich, wenn, wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf überschüssigen Alkohol das Wasser ausgeschlossen wird, Essigäther und ein Alkoholat unter Entwickelung von +19,3, während die Bildung des Aethylchlorides nur +7,1 Cal. entwickeln würde. Die erste Reaction giebt also +12,2 Cal. mehr und sie tritt dem entsprechend ausschliesslich ein.

Wird an Stelle überschüssigen Alkohols überschüssiges Wasser angewandt, so hat man:

1. Bildung eines Aequivalentes Essigäther . . .	− 2,0	
Lösung des Essigäthers in Wasser	+ 3,1	+18,5
Lösung von HCl (Gas) in Wasser	+17,4	
2. Bildung eines Aequivalentes Aethylchlorid . .	+ 3,4	
Lösung desselben in Wasser	+ 2,0	+ 5,8
Lösung von $C_4H_4O_4$ (flüssig) in Wasser . . .	+ 0,4	

Die erstere Reaction entwickelt +12,7 mehr als die zweite, und dieser Ueberschuss ist auf die Bildung eines Chlorwasserstoffhydrates zurückzuführen; sie muss also eintreten, wenigstens bis zu einer Grenze, welche von den relativen Mengen von Wasser und Alkohol abhängt. Aus diesem Grunde bildet sich auch, wenn man Benzoylchlorid zu Wasser, welches nur $^1/_{1000}$ Alkohol enthält, hinzusetzt, Benzoëäther und nicht Aethylchlorid. Dies sind die extremen Fälle; für die mittleren wird man analoge Resultate erhalten. Bei höherer Temperatur (z. B. bei 100° und besonders bei 200°) betheiligen sich die Chlorhydrate des Wassers und des Alkohols an der Reaction entweder nur schwach oder gar nicht mehr, weil sie sich dissociiren, und daraus erklärt sich unter diesen Umständen die vorwiegende Bildung von Aethylchlorid.

Es bleibt nunmehr die Beschleunigung der Reaction durch Mitwirkung einer Hülfssäure zu erklären. Wenn man einen Process hat, der an sich langsam verläuft, und eine Hülfsreaction hinzubringt, die durch sich selbst eine grössere Menge von Wärme entwickelt, so wird der Process dadurch beschleunigt werden. Es ist gerade so, als wenn man die Temperatur des ganzen Systemes durch Wärmezufuhr von aussen her steigert. Da die Salzsäure in Berührung mit dem Alkohol eine Wärmeentwickelung hervorbringt, so muss sich dadurch nicht nur der Eintritt der Reaction, sondern auch die Beschleunigung derselben erklären. Die Temperaturerhöhung kann bei der Berührung der reagirenden Moleküle wirklich stattfinden, ohne dass sie bemerklich wird, weil sie sich in dem Maasse, wie sie erfolgt, durch Strahlung oder anderswie vertheilt.

Citiren wir ein analoges Beispiel. Die Bildung des Essigäthers durch directe Einwirkung seiner Componenten ist sehr langsam, während die des Salpeteräthers in der Kälte fast augenblicklich eintritt. Nun beträgt die Wärmetönung zwischen Alkohol und Essigsäure −2,0 Cal., die zwischen Alkohol und Salpetersäure aber +6,2 Cal. Die Differenz +8,2 misst also die Energie der beiden Säuren gegenüber dem Alkohol, und daraus erklärt sich die grosse Verschiedenheit in der Geschwindigkeit dieser beiden Reactionen.

Diese Erklärung von dem Einflusse der Salzsäure als Hülfssäure bei der Aethe-

rification gilt für jede andere Säure, welche, indem sie Hydrate oder Alkoholate bildet, eine grössere Menge von Wärme entwickelt. Sie findet deshalb auch auf die Schwefelsäure Anwendung und ebenso auch auf die Salpetersäure, welche, wie Vf. gefunden hat, die Aetherification der Essigsäure ebenfalls ausserordentlich beschleunigt, ohne dass eine wahrnehmbare Oxydation eintritt.

Dieselben Betrachtungen machen es erklärlich, weshalb ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure Nitro- und nicht Sulphoderivate giebt. Für die Bildung der Benzolsulphosäure z. B. hat man:

$C_{12}H_6 + 2SO_4H + C_{12}H_6S_2O_6 + H_2O_2$ entwickelt $+14{,}4 + \alpha$ *

und für das Nitrobenzol:

$C_{12}H_6 + NO_6H = C_{12}H_5NO_4 + H_2O_2$ . . . $+36{,}6$.

Die Differenz $+22{,}2 - \alpha$ ist ausserordentlich gross und kann weder durch die Differenz der beiden Reactionen durch die Verbindung von H_2O_2 mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure noch durch die Differenz der Lösungswärmen des Nitrobenzols und der Benzolsulphosäure compensirt werden. Die Nothwendigkeit der Bildung des Nitroderivates gegenüber dem Sulphoderivate ergiebt sich daher ohne Weiteres aus den Principien der Thermochemie. (C. r. **86**. 1296.)

---

*α entspricht der Dissociationswärme der Benzolsulphosäure in Wasser und beträgt nur einige Einheiten.

Kleine Mittheilungen.

Ueber die in Cämenten vorkommenden Schwefelverbindungen, nach KÄMMERER. In Cämenten können folgende Schwefelverbindungen vorkommen: Schwefelsaures, schwefligsaures, unterschwefligsaures und unterschwefelsaures Calcium, Calciumsulphid, Eisensulphid und Eisendisulphid (Schwefelkies). Als schädliche Vorkommnisse müssen angesehen werden: Schwefelsaures und schwefligsaures Calcium, Schwefelcalcium, Eisensulphid und Eisendisulphid; als unschädlich: Unterschwefligs. und unterschwefels. Calcium. Das Calciumsulphid verdankt seine Entstehung ausser der Reduction des Gypses durch organische Substanzen wesentlich dem reducirenden Einflusse des Schwefels auf schwefels. Calcium. (Pol. J. **228**. 189.)

Technische Notizen.

Gerben mit Eisenoxydsalz und Darstellung des letzteren, von FR. KNAPP. Diese Gerbmethode (vgl. S. 240) ist bestimmt, als Ersatz der Lohgerberei einzutreten. Sie behält die bisher übliche Art des Reinmachens unverändert bei, erstreckt sich aber auf die beiden folgenden Hauptoperationen des Gerbens: das Garmachen sowohl als die Zurichtung. Das Garmachen ist eine Mineralgerbung, bei welcher an die Stelle der Lohrinden oder ähnlicher vegetabilischer Gerbstoffe Eisenoxydsalz von eigenthümlicher Zubereitung tritt. — a. *Präparation des Eisensalzes.* Man setzt zu einer kochenden Lösung von Eisenvitriol soviel Salpetersäure, als zur vollständigen Oxydation derselben erforderlich. Ist die Gasentwickelung vorüber, so fügt man umgekehrt zu der das Eisen nur als Eisenoxyd enthaltenden Lösung wieder Eisenvitriol, bis das abermals auftretende Aufbrausen aufgehört hat. Die Lösung hat nun eine gelbrothe Farbe und mehr oder weniger syrupartige Beschaffenheit. Sie hinterlässt, langsam verdunstet, das trockene Eisenoxydsalz als einen klaren durchsichtigen, tief rothgelben ins Orange gehenden Firniss. — b. *Das Gerben.* Zum Behufe des Garmachens werden die Blössen einfach in die kaltgewordene und auf passende Concentration gebrachte Lösung des Eisensalzes eingehängt. Je nach der Stärke der Häute oder Felle ist die Gare in zwei bis höchstens vier Tagen erreicht. Bewegen der Häute, Versetzen etc. sammt allen damit verbundenen Zwischenarbeiten fällt weg. — c. *Die Zurichtung.* Nachdem die Haut mit der oben beschriebenen Eisensalzlösung gegerbt ist, wird dieselbe mit Fetten in gelöster Form und mit der vom Erfinder hergestellten Eisenseife weiter behandelt. Die Fette werden durch die üblichen Mittel aufgelöst und das Leder wird, nachdem es auf einen passenden Trockenheitsgrad gebracht ist, damit getränkt. Die erfundene Eisenseife wird hergestellt, indem man aus Seifenlösungen mittels der ge-

nannten Eisensalzlösung Seife niederschlägt. Die so erhaltene Eisenseife wird mittels einer Trommel in das Leder hineingearbeitet. Diese Trommel besteht aus einem Walkfasse, welches sich um zwei hohle Zapfen bewegt und mit einem Ventilator durch ein Rohr verbunden ist. Der Ventilator treibt die Luft durch den einen hohlen Zapfen, der in zwei Röhren mündet, und jagt dieselbe den Umfang des Walkfasses entlang und durch die Häute hindurch. Letztere werden mit der Eisenseife in das Walkfass und dieses gleichzeitig mit dem Ventilator in drehende Bewegung gebracht. (Ill. Patent-Blatt 1. 330.)

Verfahren, Salicylsäure, deren Isomere u. Homologe künstlich herzustellen, von H. Kolbe. (D. Pat.) *Erstes Verfahren.* Phenol wird mit den festen Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden: Natron-, Kali-, Kalk-, Baryt-, Strontianhydrat, in einer Retorte von Eisen, Glas oder aus sonst passendem Materiale erhitzt. Leitet man, nachdem die Temperatur auf ca. 183° C. sich einige Zeit erhalten hat, und alles Wasser, sowie ein Theil des überschüssig angewendeten Phenols in passende Gefässe zur Wiedergewinnung übergegangen ist, reine trockene Kohlensäure in continuirlichem Strome in den Retorteninhalt, so geht die Bildung der Salicylsäure, bez. Paraoxybenzoësäure glatt von Statten. Die Temperatur darf zuletzt 200° C. übersteigen. Allmälig wird die ganze Masse fest und die Operation ist beendet, wenn nur noch wenig Phenol überdestillirt. — *Zweites Verfahren* (von dem vorigen nur in der Manipulation, nicht im Principe abweichend). Man stellt erst in offener Schale über mässigem Feuer eine Verbindung der Alkalien oder alkalischen Erden oder eines Gemenges derselben mit Phenol her — die Mengen nach Aequivalenten oder anderswie berechnet — und erhitzt unter fleissigem Rühren, bis die Masse von Wasser völlig befreit und für die weitere Behandlung bereit ist. Diese möglichst entwässerte Masse wird nun in die Retorte gebracht und ganz wie vorher angegeben durch Erhitzen in einem Strome trockener Kohlensäure behandelt. Auf diese Weise bilden sich die entsprechenden Salze der Salicylsäure oder Paraoxybenzoësäure oder einer Mischung derselben, während regenerirtes Phenol in die Vorlage übergeht und zu weiterer Anwendung gesammelt wird. (Ill. Pat.-Bl. 1. 314.)

Fabrication von Natrium- und Kaliumsulphat, von W. Black und D. Hill. (Engl. Pat.) Das Clornatrium oder Chlorkalium wird durch Abgangswärme vorgetrocknet und kommt warm mit der Schwefelsäure in Berührung, welche so stark als möglich und ebenfalls erwärmt ist. Dadurch werden die grossen Temperaturdifferenzen, denen die Apparate ausgesetzt sind, eingeschränkt. Diese haben einige Abänderungen erfahren. Die Erfinder wenden einen horizontal liegenden Cylinder als Zersetzungsbehälter an. Derselbe hat am oberen Theile Oeffnungen zum Einfüllen des Salzes und der Säure, sowie zum Abführen der Salzsäure. Am unteren Theile kann eine Thüre die Oeffnung zum Herausnehmen des Sulphates hermetisch verschliessen. In dem Cylinder befindet sich eine mit Schaufeln versehene Welle, welches Rührsystem durch einfaches Räderwerk in Bewegung gesetzt wird. Die Säure wird insgesammt auf einmal in den Cylinder gebracht, während 30 p. c. des Salzes am Ende der Operation hinzugefügt werden. Die Abgangswärme des Ofens, in welchem das Reactionsproduct zur völligen Austreibung der Wärme erhitzt wird — ein Ofen mit rotirendem, kreisrunden Herde und festem Rührwerke oder umgekehrt — dient zur Erwärmung des Cylinders, die aus diesem mit den Gasen abgehende Wärme zur Trocknung des Salzes. (Ber. Chem. Ges. 11 1137.)

Reinigungsverfahren für Gase u. die erforderlichen Apparate, von Aug. Klönne. (D. Pat.) Die Gase, Leuchtgase oder Hohofengase, werden durch „Wascher" und „Reiniger" geleitet. Das Leuchtgas passirt im Wascher starke Ammoniakflüssigkeit und tritt dann in den Scrubber. Dieser enthält auf übereinander liegenden geneigten Böden das Reinigungsmaterial, so zwar, dass dieses unter sich zusammenhängt und sich dabei in continuirlicher oder in intermittirender Bewegung nach abwärts befindet. Bei Leuchtgas ist dies Kies, durch welchen von oben nach unten starke Ammoniakflüssigkeit rieselt, welche die Unreinigkeiten aus dem Gase aufnimmt und in den Wascher führt. Durch die Bewegung des Kieses wird die Bildung von vertheerten Canälen vermieden und der abgesetzte Theer wieder abgescheuert. Das Gas kann dann noch durch einen ähnlich construirten Reinigungsapparat, welcher Laming'sche Masse oder dergleichen enthält, geleitet werden. Bei der Reinigung der Hohofengase von Flugstaub treten diese mit Wasser am oberen Ende des Kies-Scrubbers ein und unten aus (Ber. Chem. Ges. 11. 1139.)

Ueber das Celluloid. Dieses Ersatzmittel für Elfenbein ist im Jahre 1869 von dem Amerikaner Hyatt erfunden worden. Die ursprüngliche Darstellungsweise ist jetzt wesentlich modificirt und seit dem Jahre 1877 befolgt der Erfinder das folgende Verfahren. Er nimmt nämlich breites Seidenpapier, welches, sobald es aus der Papiermaschine kommt, einem Regen von conc. Schwefels. und Salpetersäure ausgesetzt wird; hierbei nimmt es schon eine Umwandlung an, dann geht es in einen mit Säure gefüllten Trog, in welchem es früher längere Zeit belassen wurde; jetzt lässt man es alsbald wieder aus dem Säuretroge heraustreten und setzt es sogleich einem Wasserbade aus, welches es von der Säure zu befreien bestimmt ist. Früher ging viel Säure verloren, da sie später aus dem Papiere heraus gewaschen wurde, jetzt ist der Säureverlust fast gleich Null. Ihre knetbare Beschaffenheit behält die Masse nach dem Auswaschen bei; sie wird dann zusammengeballt, einem

beträchtlichen Drucke unterworfen und getrocknet, dann wieder zerbrochen; die Stückchen werden in eine Schleuder gebracht und ausgeschleudert, also ziemlich scharf getrocknet; dann werden die Stückchen nochmals zerkleinert und nun wird ein beträchtlicher Kampherzusatz gemacht, nämlich gegen 110 p. c. Die Veränderung, welche der Stoff hierdurch in der Mischung seiner Bestandtheile erleidet, ist wohl nur mechanischer, nicht chemischer Natur. Nunmehr wird die Masse erwärmt, in einander geknetet, dann wieder zu dünnen Lamellen ausgepresst u. aus diesen werden endlich nach abermaliger Zerkleinerung stabförmige Rohstoffstücke gefertigt. Der Rohstoff hat etwa das Aussehen von blondem Horn, ist schwach durchscheinend und sehr elastisch, dabei mindestens so fest wie gutes Holz. Andere eigenthümliche Eigenschaften zeigen sich bei der ferneren Bearbeitung in reichem Maasse. Man kann den Stoff sowohl bleichen als auch auf das Mannigfachste färben. Hierzu gesellt sich eine bedeutende Härte, je nach dem Farbstoffe, den man beimischt; es entstehen da Formen, die eine ganz dichte Oberfläche bekommen, grossen Glanz u. Politur annehmen. Reuleaux, welcher über diesen Gegenstand in dem Vereine zur Beförderung des Gewerbefleisses einen Vortrag gehalten, schlägt dafür den Namen *Zellhorn* vor. Er hebt die vortrefflichen Eigenschaften des Stoffes hervor und macht Angaben über seine Anwendbarkeit. (D. Ind.-Ztg. 19. 127.)

Verbesserungen in der Fabrication von Alaun, von P. Spence und F. M. Spence Die Verbesserungen bestehen in einem systematischen Auslaugen des Thonschiefers mit Schwefels. Drei Gefässe, *a*, *b*, *c* werden mit Material gefüllt. In *a* kommt die Säure, welche nach genügender Digestion den Schiefer vollständig erschöpft. Die Flüssigkeit gelangt dann nach *b*, dann nach *c*, von wo sie abgelassen wird. Gefäss *a* bekommt eine frische Füllung Schiefer, *b* erhält frische Säure, welche dann nach *c* und von da nach *a* gelangt. Alsdann erhält *b* frischen Schiefer, *c* frische Säure etc. (Ber. Chem. Ges. 11. 1138.)

Fabrication chromsaurer Salze, von Drummond und Donald. (Engl. Pat.) Das fein gepulverte Chromerz (100 Gewthle.) wird mit Kalk (250 Thle.) und Kalium- oder Natriumsulphat (125 bez. 100 Thle.) unter Hinzufügung von Schwefelsäure (40 Thle.) geglüht. Durch letzteren Zusatz entsteht Kaliumdisulphit, welches das Chromerz zersetzt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1138.)

Verfahren, atmosphärischer Luft Sauerstoff zu entziehen, von G. A. Treutler. (D. Pat.) Die Luft streicht durch Eisenvitriollösung, in welcher Eisenspäne liegen. Ein System von drei kleinen Fässern, die bis oben lose mit metallischem Eisen und einem hygroskopischen Körper, z. B. Sägemehl, und bis zur Hälfte mit Eisensulphatlösung gefüllt sind, und die so aufgehängt sind, dass sie bequem umgewälzt werden können, genügt, um den Sauerstoffgehalt der Luft bis auf $2^1/_2$ p. c. herabzudrücken. Die hindurchgedrückte oder gesogene Luft wird in mit Inhalationsvorrichtung versehenen Gasometern gesammelt. (Ber. Chem. Ges. 11. 999.)

Verbesserungen in der Leuchtgasfabrication u. den hierbei zur Verwendung kommenden Apparaten, von H. Aitken. (D. Pat.) (Ber. Chem. Ges. 11. 1000.)

Leuchtgasfabrication, von Fr. Deacon Marschall. (Engl. Pat.) Petroleum wird mittels eines überhitzten Dampfstrahles oder heisser Luft in glühende Retorten injicirt, in welchen der Oelstaub sofort in Gas von hoher Leuchtkraft zersetzt wird. Dieses mischt sich mit gewöhnlichem, aus einer darunter liegenden Retorte kommenden Leuchtgase. (Ber. Chem. Ges. 11. 1001.)

Verwerthung des Chromalaunes, von Filsinger. F. Jean schlug im Jahre 1868 (Mon. sc. 11. 250) vor, den Chromalaun (von dem grosse Mengen als Nebenproduct bei der Darstellung von Anilingrün und -violet, sowie auch bei der Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon abfallen) mit Kohle zu glühen, wobei neben Chromoxyd schweflige Säure, Kohlenoxyd und schwefels. Kali auftreten. Des Vf's. Versuche haben als das vortheilhafteste Verfahren die Darstellung von Chromoxyd durch Zersetzung des Alauns mit gemahlenem Magnesit ergeben. Man kocht die Lösung damit, wodurch eine vollständige Fällung des Chromoxydhydrates erreicht wird. Auf 500 Thle. Chromalaun wendet man 150 Thle. Magnesitpulver an. Zur Fällung bedient man sich mit Walzblei ausgekleideter Holzbottiche, in denen die Alaunlauge durch directen oder, falls sie schon genügend verdünnt sein sollte, durch indirecten, in einer Bleischlange circulirenden Dampf erhitzt und mit dem Magnesitmehle portionenweise versetzt wird. Ein Durchrühren der Masse mit der Hand ist in diesem Falle, da es einige Zeit energisch fortgesetzt werden muss, theuer und beschwerlich; ein Körting'sches Rührgebläse, wie man es auch für die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers nach dem Chlorbarium-Kalkverfahren anwendet, leistet in diesem und ähnlichen Fällen ganz ausgezeichnete Dienste, da es durch die eingepresste Luft alle Theilchen der Flüssigkeit in lebhafter Bewegung erhält und der Betriebsdampf gleichzeitig Wärme zuführt. Sobald die Abscheidung des Chromoxydes vollendet, d. h. die Flüssigkeit farblos geworden ist, lässt man den Niederschlag absetzen, hebert die Salzlauge ab und treibt ersteren durch eine Filterpresse, in der er zuvörderst von der anhängenden Salzlauge möglichst befreit und dann durch Nachwaschen von löslichen Theilen gereinigt wird. Für die abfallende Salzlösung, die auf 1 Aeq. schwefelsaures Kali 3 Aeq. schwefelsaure Magnesia enthält, wird sich jetzt wohl nur schwer weitere Verwendung finden

lassen; concentrirt giebt sie reichliche Ausschüsse von Bittersalz und später krystallisirt schwefels. Kali-Magnesia in den bekannten harten, durchsichtigen, monoklinischen Säulen heraus. Das aus der Filterpresse fallende Chromoxydhydrat wird in dem dickbreiigen Zustande gleich mit der erforderlichen Menge Kalkbrei — auf 1 Aeq. Cr_2O_3 kommen 2 Aeq. CaO — innig gemischt, auf passende Weise getrocknet und in nicht zu grossen Stücken im Flammenofen der oxydirenden Einwirkung der Flamme ausgesetzt. Zahlreiche Versuche im Kleinen, sowohl im Platintiegel als auch namentlich durch Rothglühen in der Muffel haben ergeben, dass das so gefällte Chromoxyd sich bis zu 90 p. c. seines Gewichtes in Chromsäure überführen lässt; vorher geglühtes Oxyd scheint sich schwerer mit dem Sauerstoffe zu verbinden, denn Vf. konnte daraus nur ungefähr 80 p. c. als Chromsäure wieder gewinnen. Ueber die weitere Verwendung des chromsauren Kalkes werden örtliche Verhältnisse und Bedürfnisse entscheiden; er kann entweder direct zu ferneren Oxydationen benutzt oder nach der bekannten Methode erst wieder in chromsaures Alkali übergeführt werden. (D. Ind.-Ztg. **19**. 188.)

Ueber Aetzwasser für verschiedene Metalle, v. A. Herrburger. 1. Eine sehr gute Aetze für *Stahlwaaren* ist folgende: 40,0 reine conc. Essigsäure, 10,0 absoluter Alkohol, 10,0 Salpetersäure. Nachdem die Essigsäure und der absolute Alkohol mit einander gemischt wurden, lässt man sie eine halbe Minute lang auf einander reagiren und setzt dann die Salpetersäure zu.

2. Ein weiteres bewährtes Recept von Aetzflüssigkeit für *Stahl* ist folgendes: Man nimmt 20,0 Soda und 50,0 Jodkalium u. löst beides in 400,0 Wasser auf, so erhält man die stärkste Flüssigkeit. Man kann mit nochmals 400,0 Wasser verdünnen und damit die schwächeren Linien ätzen. Die bereits gebrauchte Flüssigkeit ist wegen des hohen Preises von Jod nicht wegzuwerfen, sondern mit etwas kohlensaurem Kali zu versetzen, abzufiltriren und durch Zusatz von etwas Chlorwasser wieder brauchbar zu machen.

3. Rein und tiefwirkendes Aetzmittel auf *Stahl*: 10,0 rauchende Salpetersäure mit 50,0 Essigsäure schüttelnd durcheinander zu mischen. Diese Aetze wirkt auf Stahl in einer halben Minute so kräftig, wie gewöhnliche Salpetersäure von gleicher Stärke auf Kupfer in 10 Minuten. Für schwächere Töne, sowie um mit mehr Sicherheit und Bequemlichkeit zu ätzen, vermischt man sie noch mit destillirtem oder Regenwasser.

4. Eine Aetzflüssigkeit für *Kupfer* bereitet man wie folgt: 100,0 rauchende Salzsäure verdünnt man mit 700,0 Wasser und setzt eine siedende Lösung von 20,0 chlorsaurem Kali in 200,0 Wasser zu. Diese Lösung kann man noch mit 1000,0 bis 2000,0 verdünnen, um damit die schwächeren Partien zu ätzen. Durch längere Dauer oder durch Zusatz von stärkerer Flüssigkeit bringt man die tieferen Töne hervor.

5. Für *Zink*, besonders für Zinkographie siedet man in 560,0 Wasser ca. 40,0 zerstossene Galläpfel auf ein Drittel ein, filtrirt das Decoct durch Leinwand und giesst 2 Tropfen Salpetersäure, sowie 3—4 Tropfen Salzsäure dazu. Bei sehr feinen Arbeiten ist es rathsam, diese ziemlich kräftig wirkende Aetze noch bedeutend zu verdünnen und nur einige Minuten auf Zink einwirken zu lassen, worauf man es nach sorgfältigem Abspülen mit Wasser mit frisch verdünnter Lösung von arabischem Gummi bedeckt.

Bis jetzt wurde zum Aetzen in Kupfer und Stahl hauptsächlich die mehr oder weniger verdünnte Salpetersäure allein in Anwendung gebracht. Diese hatte aber den Missstand, dass sie auf dem Metalle Glasblasen bildete, wodurch die Aetzung unvollkommen wurde, und dass sie ferner durch Dämpfe die Arbeiter sehr belästigte. Durch die Anwendung der vorher erwähnten Methoden werden nicht allein diese Uebelstände vermieden, sondern die dadurch erzeugten Linien sind tiefer u. viel schöner als bei dem älteren Verfahren mit verdünnter Salpetersäure. Als ein sehr zweckmässiges Hülfsmittel beim Aetzen grösserer Flächen empfiehlt sich die Anwendung einer Tinten-Scala, dergleichen sich viele Graveure auf einem schmalen Stahl- oder Kupferstreifen anzufertigen pflegen. Eine solche Scala ist gewöhnlich in 10 bis 20 Quadrate eingetheilt u. zu einer Hälfte mit einfachen, zur anderen Hälfte mit gekreuzten Schraffirungen ausgefüllt. Nachdem man von 5 zu 5 oder von 10 zu 10 Minuten immer ein solches Quadrat abdeckte, genau die Dauer des Aetzens darunter vermerkte und das nachfolgende ätzt, lässt man sich schliesslich Abdrücke davon machen, die man in vielen Fällen gleich einer Musterkarte verwenden kann. (Pharm. Centralh. **19**. 140.)

Combinirter Blei- und Platinapparat zur Concentration der Schwefelsäure, von Fr. W. Kalbfleisch. (D. Pat.) (Ber. Chem. Ges. **11**. 999.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 31. **Chemisches** 31. Juli 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über das Anthraflavon und die Anthraxanthinsäure, von A. Rosenstiehl. 1. Theil. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Th. Wand, Ueber die *Resonanz in Hohlräumen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4.** 107.)

G. Recknagel, Ueber ein zu *Geschwindigkeitsmessungen an Luftströmen geeignetes Instrument (Anemometer).* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4.** 149.)

C. Fromme, *Magnetische Experimentaluntersuchungen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 4. 76.)

M. v. Waha, *Elektrische Flüssigkeitsbewegungen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4.** 68.)

F. Kohlrausch, Ueber die *Ermittelung von Lichtbrechungsverhältnissen durch Totalreflexion.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4.** 1.)

D. Gernez, Ueber das *Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten.* Es ist dem Vf. gelungen, das gewöhnlich so unregelmässige Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten in ganz regelmässiger Weise hervorzurufen. Er bringt dazu an die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine Luftblase; dieselbe wird sich mit den aus beiden Flüssigkeiten entwickelnden Dämpfen sättigen, wachsen u. wird nur so lange im Gleichgewichte bleiben können, als ihre elastische Kraft kleiner bleibt, als der Druck, dem sie ausgesetzt ist. Sobald aber die Temperatur so weit gestiegen ist, dass die Summe der Maximaltensionen der beiden Dämpfe gleich dem auf die Wände der Blase ausgeübten Drucke ist, müsste sie zum Gleichgewichte ein unendliches Volumen annehmen; sie wird also aufsteigen u. entweichen. Bleibt dabei ein kleines Bläschen an der Grenzfläche, so wird eine continuirliche Blasenbildung, ein Sieden eintreten. Die Flüssigkeiten waren in 2—3 cm weiten Glasröhren enthalten und bildeten Schichten von einigen Centimetern Höhe, in die ein sehr empfindliches Thermometer tauchte. Zur Einleitung des Siedens diente eine kleine Luftglocke, die dadurch erhalten wurde, dass ein Glasrohr 1—2 cm von einem Ende zusammengeschnürt und an seinem Ende selbst in der Weise abgeschrägt wurde, dass die Oeffnung der Glocke, nachdem sie in die Flüssigkeiten eingeführt war, sich halb in der einen, halb in der anderen Flüssigkeit befand. Es ergab sich bei Versuchen mit Wasser und Schwefelkohlenstoff, Wasser und Chlorkohlenstoff und Benzin und Wasser in der That, dass die Flüssigkeit bei einer Temperatur siedet, die nur einen kleinen Bruchtheil eines Grades von der entfernt ist, bei der die Summe der Maximaltensionen der beiden Dämpfe gleich ist dem äusseren Drucke. Auch verläuft das Sieden in äusserst regelmässiger Weise. (C. r. **86.** 472; Beibl. zu Ann. Phys. Chem. **2.** 210.)

Ciamician, Ueber die *Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen.* Mit 3 Tafeln Abbildungen. (Wien. Sitzungsb. II. **76.** 499; C.-Bl. 1877. 625.)

H. W. Vogel, Ueber die *Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 913.)

W. Kühne, Zur Geschichte der *feuchten Gaskammern.* (J. pr. Chem. [N. F.] **17.** 240.)

3. Anorganische Chemie.

A. J. C. Snyders, Die *chemische Wirkung von Wasser und von Salzlösungen auf Zink*. Vf. untersuchte das Verhalten des Zinks zu reinem Wasser, zu Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen, Löslichkeit des Zinkhydroxydes in den Salzlösungen, Verhalten des Zinks zu Salzlösungen ohne Sauerstoff und Kohlensäure, Einfluss des Sauerstoffes und der Kohlensäure der Luft auf Zink in Chlornatriumlösung, Einfluss der Temperatur, Einfluss des Concentrationsgrades der Salzlösungen und Wirkung von Brunnenwässern auf Zink. Die erhaltenen Resultate führen zu folgenden Schlüssen: 1. Zink zersetzt Salzlösungen in concentrirtem wie in verdünntem Zustande ohne Zutritt von Sauerstoff unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Zinkoxyd. 2. Die Löslichkeit des Zinkoxydes in den Salzlösungen beschleunigt die Wirkung. 3. Zinkoxyd löst sich in Salzlösungen von 1 p. c. Gehalt und in noch mehr verdünnten Lösungen. Die Löslichkeit ist bei verschiedenen Salzen verschieden; bei Ammonsalzen ist sie am grössten. Sie scheint bedingt zu sein durch die Bildung von freiem Alkali, insoweit dieses mit einem Zinkdoppelsalze in Lösung bestehen kann, bei bestimmter Concentration und Temperatur. In Carbonaten ist Zinkhydroxyd wie Zinkcarbonat unlöslich. Die Löslichkeit des Zinkoxydes wird grösser mit steigender Concentration und mit steigender Temperatur. 4. Ist die Salzlösung mit Zinkoxyd gesättigt, so geht die Zersetzung noch weiter, aber das dann gebildete Zinkoxyd bleibt ungelöst. In dieser Hinsicht sind nur noch wenig Versuche angestellt; Vf. wird sich bemühen, später durch neue Versuche diese Sache zur Klarheit zu bringen. 5. Bei Zutritt von kohlensäurefreiem Sauerstoffe wird das Zinkoxyd schneller gelöst, weil das Zink zugleich oxydirt wird. Das Salz befördert diese Oxydation, aber nicht als solches, sondern nur, weil es die Oberfläche verändert. Auch dies wird durch andere Versuche näher untersucht werden müssen. 6. Bei Zutritt der Kohlensäure der Luft wird die auflösende Wirkung einigermaassen verzögert wegen der Bildung von etwas basisch kohlensaurem Zink auf dem Metalle. 7. Die zersetzende und auflösende Wirkung ist am stärksten für die Chloride und für Kaliumsulphat, schwächer für die Nitrate der Alkalien und des Bariums und für Magnesiumsulphat. 8. Auf Lösungen von Alkalicarbonat u. von Natriumphosphat wirkt das Zink bei Abschluss der Luft nicht ein. Tritt Sauerstoff hinzu, so wird bei Lösungen von 1 p. c. Gehalt gleichfalls wenig Zink gelöst, weil das Zink von dem gebildeten Zinkcarbonat oder -phosphat geschützt wird. In mehr verdünnten Lösungen aber wird etwas Zinkoxyd gelöst. 9. Die Wirkung wird stärker bei zunehmender Temperatur. Bei 0° ist sie sehr gering. 10. Ammonsalz-Lösungen nehmen mehr Zink auf als die Lösungen der Salze der fixen Alkalien. Das Zink bleibt blank und es wird nichts abgeschieden, wenn auch Sauerstoff zutritt. 11. Harte Brunnenwasser wirken nicht auf Zink, selbst bei grösserem Gehalte an Chloriden und Sulphaten. Weiche Wasser lösen desto mehr auf, je mehr die Menge der Chloride, Sulphate und Nitrate diejenige der Carbonate und Phosphate übertrifft. (Ber. Chem. Ges. **11**. 936.)

L. F. Nilson, Ueber *Platojodnitrite*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 879.)

P. Schützenberger, Ueber eine *allotropische Modification des Kupfers*. Eine solche entsteht bei der Elektrolyse gewisser Kupferlösungen. Eine Lösung von 1 Thl. essigsaurem Kupfer in 10 Thln. Wasser wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt, um die freie Essigsäure zu verjagen und die Flüssigkeit schwach basisch zu machen. Hierauf unterwarf man diese der Elektrolyse durch zwei Bunsen'sche oder Daniell'sche Elemente von mittlerer Grösse und vermied jede Temperaturerhöhung. Als negative Elektrode diente ein Platinblech, als positive eine Kupferplatte, welche sich beide in einer Entfernung von 3—4 cm gegenüberstanden; die erstere war etwas kleiner als die letztere. In diesem Falle bedeckte sich die der Kupferplatte zugekehrte Seite der Platinelektrode mit allotropischem Kupfer, während sich auf der Rückseite ein dünner Niederschlag von gewöhnlichem Kupfer bildete. War dagegen die negative Elektrode bedeutend grösser als die positive, so bestand der Kupferniederschlag in der Mitte aus modificirtem Kupfer u. war eingerahmt mit gewöhnlichem Kupfer.

Physikalische Eigenschaften. Das allotropische Kupfer bildet metallisch glänzende Platten, welche an der freien Oberfläche etwas runzelig, auf der am Platin haftenden aber blank sind. Wenn die Elektrolyse hinreichend lange fortgesetzt wird, so bilden sich an den unteren Winkeln und an den Kanten der negativen Elektrode schöne Arborescenzen, welche der positiven Elektrode zugekehrt sind und deren Arme, die sich wie die Zweige eines Baumes verästeln, eine Länge von mehreren Centimetern erreichen können, bevor sie durch ihr eigenes Gewicht abbrechen. Die Farbe ist weniger roth als die des gewöhnlichen, mehr bronzeartig. Die Platten lösen sich leicht von dem Platinbleche ab, nachdem sie mit siedendem Wasser abgewaschen und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet sind; sie sind brüchig, durchaus nicht hämmerbar und lassen sich im Achatmörser zu einem unfühlbaren Pulver zerreiben. Das spec. Gewicht konnte nicht genau bestimmt werden, da das Metall immer mit einigen Procent Oxydul gemischt ist, dessen Ursprung sich durch die hohe Oxydirbarkeit des allotropischen Kupfers erklärt. Bestimmt man den Sauerstoff und nimmt man an, dass er vollständig in Form von Oxydul enthalten ist, so berechnet sich daraus die Dichte 8,0 bis 8,2.

Chemische Eigenschaften. Die mit siedendem Wasser gewaschenen Platten oxydiren sich, in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, mit grosser Schnelligkeit. Schon nach wenigen Minuten beginnen sie zu irisiren und nehmen bald eine dunkelindigblaue Farbe an. In lufthaltigem Wasser von 50—60° und in einer kalten Lösung von basisch essigs. Kupfer erfolgt die Oxydation fast augenblicklich; daher erhält man bei der Elektrolyse des basischen Acetates im Anfange nur sehr oxydreiche Niederschläge; erst nach einiger Zeit, wenn das Bad neutral geworden ist, wird die Metallablagerung regelmässig. An der Luft schwärzt sich das fein gepulverte und trockene allotropische Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur rasch und geht in Kupferoxyd über, welches sich in verdünnter kalter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Das Verhalten des Metalles zu 10fach verdünnter reiner Salpetersäure in der Kälte ist charakteristisch: Die Oberfläche, wenn sie mit Oxyd überdeckt war, wird sofort unter Entwickelung von fast reinem Stickoxydul angegriffen, während sich das Metall mit einer dunkel olivenfarbenen Schicht überzieht. Gewöhnliches Kupfer wird durch verdünnte Salpetersäure kaum angegriffen und mit weit concentrirterer Säure entwickelt es bekanntlich vorwiegend nur Stickoxyd, ohne dass sich das Metall schwärzt. Mitunter hat man Platten, welche mit verdünnter Salpetersäure ein Gemenge von Stickoxydul und Stickoxyd ($^3/_4$ bis $^2/_3$ N_2O für $^1/_4$ bis $^1/_3$ NO) entwickeln; man kann sich leicht überzeugen, dass sie aus einem Gemenge beider Kupfermodificationen bestehen. Solche Platten entstehen besonders dann, wenn sich das Bad während der Elektrolyse erhitzt, oder wenn es sauer ist. Das allotropische Kupfer verwandelt sich durch Erwärmen und durch längere Berührung mit verdünnter Schwefelsäure in gewöhnliches. Es ist dem Vf. ein Mal begegnet, dass eine ziemlich grosse Menge von allotropischem Kupfer, welches in Pulverform im Vacuum getrocknet war, rasch unter starker Wärmeentwickelung in gewöhnliches Kupfer überging, sobald es mit der Luft in Berührung gebracht wurde. Die beginnende Oxydation konnte wohl diese Umwandlung veranlasst haben, reicht aber nicht aus, um die grosse Wärmeentwickelung zu erklären. Auf 100° im Vacuum oder in Kohlensäure erhitzt entwickelt das modificirte Kupfer keinen Wasserstoff. Die Verschiedenheiten im physikalischen und chemischen Verhalten können also nicht der Gegenwart von Kupferhydrür oder von occludirtem Wasserdampfe zugeschrieben werden und lassen sich nur durch die Existenz einer eigenthümlichen Modification des Kupfers erklären, welche fähig ist, sich in der Kälte zu Kupferoxyd zu oxydiren und sich in verdünnter Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydul und Schwarzfärbung zu lösen. Es ist möglich, dass diese Modification dem Kupfer in den Kupferoxydsalzen entspricht. Bei der Umwandlung in gewöhnliches Kupfer polymerisirt es sich, entwickelt Wärme und geht bei der Oxydation zuerst in Kupferoxydul über, bevor es sich in Oxyd verwandelt. (C. r. **86**. 1265.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber *Gallium-Aluminiumlegirungen.* Diese Legirungen, durch Zusammenschmelzen beider Metalle erhalten, sind glänzend und ziehen während ihrer Darstellung den Sauerstoff der Luft nicht erheblich an; nach der Abkühlung sind sie fest, aber brüchig u. spröde, selbst dann, wenn sie soviel Aluminium enthalten, dass der Schmelzpunkt nahe bei der Rothglühhitze liegt; sie zersetzen kaltes Wasser und besser noch solches von 40° unter Temperaturerhöhung und Bildung eines chocoladebraunen Pulvers, welches sich schliesslich in weisse Flocken von Thonerde umwandelt. Fast die ganze Menge des Galliums wird hierbei abgeschieden in Form von Kügelchen, welche vollständig frei von Aluminium zu sein scheinen. Diese Zersetzung erfolgt etwa mit der Lebhaftigkeit wie durch Natriumamalgam, welches einen mittleren Gehalt von Natrium besitzt; mitunter aber wurden auch Legirungen erhalten, welche das Wasser mit der Heftigkeit des reinen Natriums zersetzten. Ist die Wasserstoffentwicklung langsam, so kann sie durch Berührung mit einem Kügelchen flüssigen Galliums beträchtlich vermehrt werden. Es entsteht hier offenbar ein elektrisches Paar, von dem das Aluminium das oxydable Metall ist. Ueberschmolzenes Gallium löst Aluminium auf, selbst unter 15°, und bildet damit flüssige oder teigige, sehr glänzende, an der Luft wenig oxydirbare Legirungen, welche im höchsten Grade die Fähigkeit besitzen Wasser zu zersetzen. Eine flüssige in der Kälte bereitete Legirung giebt in Berührung mit einer Spur festen Galliums Krystalle, welche allen Anschein des Galliums haben und Wasser nicht zersetzen. Die nach der Absonderung der Krystalle bleibende Legirung wirkt weniger energisch auf das Wasser. Schmilzt man sie durch Erwärmen in der Hand, so wird sie wieder sehr activ. (C. r. **86**. 1240.)

4. Organische Chemie.

S. Cloëz, *Darstellung flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von reinem Wasser auf eine kohlenstoffhaltige Legirung von Eisen und Mangan.* In einer früheren Arbeit (S. 37) hat Vf. die Darstellung verschiedener Kohlenwasserstoffe der Methanreihe durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf manganhaltiges Spiegeleisen beschrieben. Dieses Eisen, zu einem sandigen Pulver zerkleinert, widersteht der Einwirkung von siedendem Wasser; überhitzter Wasserdampf, bei 250° über das Metall geleitet, wirkt sehr schwach; erst bei Rothglühhitze tritt eine lebhaftere Reaction ein. Unter diesen

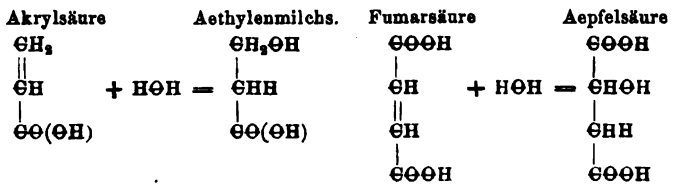
Bedingungen entwickeln sich brennbare Gase, deren Flamme nicht leuchtend ist; es ist ein Gasgemenge, in welchem der Wasserstoff vorwaltet, und der Rest besteht aus Kohlenoxyd mit Spuren von Methan. Die hohe Temperatur verhindert wahrscheinlich die Entstehung der flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche man bei Anwendung von Säuren in der Kälte erhält. Dieses negative Resultat veranlasste den Vf. Versuche mit manganreicheren kohlenstoffhaltigen Legirungen zu machen. Es wurde dazu ein Product verwendet, welches man fabrikmässig seit mehreren Jahren in der Hütte von Terre-Noire unter dem Namen Ferromangan gewinnt. Diese Legirung hat eine wechselnde Zusammensetzung. Eine erste Probe, welche analysirt wurde, bestand aus 56,5 Eisen, 38,2 Mangan, 0,2 Silicium und 5,0 verbundenem Kohlenstoff. Verdünnte Schwefelsäure giebt damit eine grosse Menge von Methan- und Aethylenkohlenwasserstoffen; Wasserdampf wirkt erst bei Temperaturen über 300°. Eine andere Sorte Manganeisen war erhalten worden durch Erhitzen gewöhnlichen manganhaltigen Eisens im Graphittiegel mit einem innigen Gemenge von Mangansuperoxyd und Kohle. Es bestand aus 85,4 Mangan, 5,7 Eisen, 3,5 verbundenem Kohlenstoff, 4,0 Graphit, 1,1 Silicium und Spuren von Kupfer. Diese Legirung zersetzt im Zustande mässiger Zerkleinerung das Wasser mit Leichtigkeit unter Wasserstoffentwickelung und Abscheidung öliger Tropfen, welche sich condensiren und sammeln lassen. Das Gas brennt mit weisser leuchtender Flamme, ist also mit einem flüchtigen Kohlenwasserstoffe gemischt. Da Vf. über nicht mehr als 1 kg Metall verfügen konnte, so war es nicht möglich die Natur der flüchtigen Producte zu bestimmen. Eine dritte Probe von Manganeisen, welche Vf. von Hubert erhielt und die aus der Hütte von Terre-Noire stammte, enthielt in 100 Thln. 81,8 Mangan, 9,5 Eisen, 2,2 Silicium und 5,0 Kohlenstoff. 1 kg davon wurde in nussgrosse Stücke zerschlagen und in einem Glasballon mit 2 l reinen Wassers übergossen. Der Ballon wurde durch eine Gasableitungsröhre mit mehreren doppelt tubulirten Flaschen verbunden, welche Wasser oder Alkohol enthielten, und zur Condensation der flüssigen Kohlenwasserstoffe, die während der Reaction auftreten konnten, bestimmt waren. Man brauchte den Ballon nur auf 100° zu erhitzen, um sofort eine reichliche Wasserstoffentwickelung zu erhalten. Nach 20stündigem Erhitzen hatte die Gasentwickelung fast aufgehört und nach weiteren zwei Stunden wurde der Versuch unterbrochen. Im Ballon fand sich ein dünner Brei von Eisen- und Manganoxyd; es fand sich kein unangegriffenes Stück Metall mehr vor; das durch Filtriren abgeschiedene Wasser enthielt keine feste Substanz in Lösung, war ohne Einfluss auf Lackmus, gab aber mit Campecheholztinctur eine schwach alkalische Reaction. Die erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe sind von derselben Natur wie die, welche man aus Spiegeleisen durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erhielt. Ein kleiner Theil war in dem Ballon mit den Oxyden zurückgeblieben und konnte durch Alkohol extrahirt werden. Der grössere Theil hatte sich in den mit Wasser gefüllten Waschflaschen condensirt. Das Auftreten gasförmiger Kohlenwasserstoffe konnte auf verschiedene Weise dargethan werden: 1. indem man sie in mit Quecksilber gefüllte Glocken leitete, darin mit geschmolzenem Chlorcalcium trocknete u. dann im Eudiometer mit ihrem $1^1/_2$fachen Volum Sauerstoff verbrannte: hierbei erhielt man ein Volum Kohlensäure, welches etwa dem vierten Theile des angewandten Gasgemenges entsprach; 2. indem man das Gas in Berührung mit conc. Schwefelsäure brachte, wobei sich sein Volum unter Bräunung der Schwefelsäure stark verminderte; 3. indem man das Gas in einer mit Wasser gefüllten Eprouvette sammelte und Brom hineinbrachte, wobei ebenfalls eine Verminderung des Gasvolums in Folge der Absorption des Kohlenwasserstoffes durch das Brom eintrat. — Diese Versuche zeigen also, dass auch Wasser für sich in der Hitze seinen Sauerstoff an das Metall der Eisenmanganlegirung abtritt, während sich der Wasserstoff zum Theil mit dem Kohlenstoff der Legirung verbindet, zum grösseren Theile aber frei auftritt; die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe sind denen des Petroleums analog. (C. r. **86**. 1248.)

v. Zepharovich, Ueber die *Krystallformen der beiden physikalisch-isomeren Modificationen der β-Dibrompropionsäure, des Barium- und des Kupferpropionates*. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind folgende: 1. β-Dibrompropionsäure, $C_3H_4Br_2O_2$. (Kryst. von Linnemann). ($\beta\alpha$) stabile Form, Schmelzp. +64° C; monosymmetrisch, $a:b:c = 1{,}5160:1:1{,}3339$. $ac = 61°\,28'$, beobachtete Flächen: 001, 100, $\bar{1}01$, 110, 210, $\bar{1}12$; ($\beta\beta$) labile Form, Schmelzpunkt +51° C.; monosymmetrisch, $a:b:c = 0{,}9682:1:?$. $ac = 88°\,11'$, beobachtete Flächen: 001, 110. — 2. Bariumpropionat, $C_6H_{10}O_4Ba$ + aq (Kryst. von Kachler), rhombisch, $a:b:c = 0{,}8807:1:0{,}9487$, beobachtete Flächen: 001, 010, 011, 110, 221. — 3. Kupferpropionat, $C_6H_{10}O_4Cu$ + aq (Kryst. von Kachler), monosymmetrisch, $a:b:c = 0{,}8739:1:0{,}8860$. $ac = 85°\,38'$, beobachtete Flächen: 001, 100, 010, 011, 110, $\bar{1}11$, $\bar{1}12$. (Wien. Anz. 1878. 92.)

Ed. Linnemann und **F. Loydl**, Ueber die *künstliche Aepfelsäure aus Fumarsäure*. Loydl hat auf Linnemann's Veranlassung jetzt nach dem von ihm früher aufgefundenen Verfahren (1876. 533) grössere Mengen Aepfelsäure dargestellt. 1 Thl. Fumarsäure und 4 Thle. festes Kalihydrat wurden mit 40 Thln. Wasser in Blechbüchsen eingelöthet und 100 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Der Büchseninhalt wurde hierauf bis auf $^1/_8$ seines Volums auf offenem Wasserbade eingedampft, die Lösung titrirt, um den Gehalt an ätzendem und kohlensaurem Natron zu finden und so viel Schwefelsäure zugesetzt, dass fast die

ganze Menge Aepfelsäure frei gemacht werden musste. Nun wurde auf dem Wasserbade ganz zur Trockne gebracht und die Salzmasse wiederholt bis zur Erschöpfung mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers und nach dem Verdunsten des Rückstandes blieb eine gelatinös erstarrende, schwach gelbliche Masse, welche über Schwefelsäure zu einer festen harten, fein krystallisirten Masse erstarrte, einer Mischung von Fumarsäure und Apfelsäure. Um die Fumarsäure von der Aepfelsäure zu trennen, lässt man die gröblich zerstossene Masse unter Glasglocken neben Wasser zerfliessen. Hierbei bleibt die Fumarsäure als weisses, in der conc. Aepfelsäurelösung sehr schwer lösliches Pulver zurück. Man filtrirt ab und dampft die Aepfelsäurelösung auf dem Wasserbade ein, bis der zurückbleibende Syrup über Schwefelsäure vollständig krystallinisch erstarrt, fest wird. Zur weiteren Reinigung löst man die Aepfelsäure in wenig Wasser und lässt sie über Schwefelsäure langsam krystallisiren.

Die künstliche Aepfelsäure aus Fumarsäure stellt so bereitet eine in harten weissen Krystallkrusten krystallisirte Substanz dar, die aus mikroskopischen Krystallen besteht, welche nur die zugespitzten Endflächen von Nadeln oder Säulen erkennen lassen. Sie ist recht leicht löslich in Wasser, ja sie zerfliesst sogar unter einer Glocke neben Wasser, jedoch viel weniger leicht als die natürliche Aepfelsäure, wie ein directer Vergleich ergab. Eine 24 Stunden vorher bereitete Lösung von 14 g Aepfelsäure in 78 ccm Wasser, welche Lösung vollkommen farblos war, erwies sich optisch inactiv. Die durch zwei Tage im warmen trockenen Luftstrome getrocknete Säure beginnt bei +132° C. zu schmelzen und stellt bei +136° C. eine vollkommen farblose Flüssigkeit dar. Bei 178° C. steigen kleine Gasblasen auf, bei 195° C. sublimiren kleine Nadeln und bei +199° C. findet vollkommene Zersetzung statt, indem die Säure unter Aufblähen zu einer lockeren Krystallmasse von feinen Nadeln erstarrt. Die Untersuchung des Zersetzungsproductes bei 200° ergab, dass die Säure hierbei wiederum in Fumarsäure u. Wasser zerfällt, ohne eine Spur von Maleïnsäure zu liefern. Vf. hat eine Reihe von Salzen dieser Aepfelsäure dargestellt und mit der der natürlichen Aepfelsäure verglichen. Nach den Resultaten dieser Untersuchungen darf es als ausgemacht gelten, dass die aus Fumarsäure dargestellte optisch inactive Aepfelsäure in allen Stücken von der natürlichen, optisch activen verschieden ist; ebenso ist sie auch verschieden von der durch Kekulé aus Monobrombernsteinsäure dargestellten optisch inactiven Aepfelsäure. Ob sie mit der von Pasteur aus optisch inactiver Asparaginsäure dargestellten inactiven Aepfelsäure identisch ist, kann zur Zeit mit Bestimmtheit nicht angenommen werden, da zwar viele Aehnlichkeiten, aber auch manche noch nicht aufgeklärte Unterschiede bei dem Vergleiche zu Tage traten. Geht man von der Tollens'schen Formel der Akrylsäure aus und wählt die jetzt allgemein gebräuchliche Formel der Fumarsäure, so wäre die Umwandlung der Fumarsäure in Aepfelsäure der Umwandlung der Akrylsäure in Aethylenmilchsäure vollkommen analog, wenn man von der im letzteren Falle stattfindenden gleichzeitigen Bildung der Hydrakrylsäure Umgang nimmt:



Betrachtet man die Formel der Fumarsäure, so ist ersichtlich, dass die Anlagerung der Elemente des Wassers in doppeltem Sinne vor sich gehen könnte, je nachdem das Wasserstoffatom oder die Hydroxylgruppe sich am zweiten oder dritten Kohlenstoffatome von unten an gezählt anlagern würde. Bei der den Structurvalenzformeln innewohnenden Bedeutung würde das keine Verschiedenheit der resultirenden Verbindungen bedingen. Dieselbe Unvollkommenheit dieser Formeln gestattet auch nicht, die thatsächlich bestehende Isomerie zwischen der natürlich vorkommenden activen und der aus Fumarsäure erhaltenen inactiven Aepfelsäure zum Ausdrucke zu bringen, es sei denn, dass für Fumarsäure und der ihr entsprechenden Aepfelsäure eine ganz andere Formel gewählt würde. Anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn man den Vorstellungen, welche van't Hoff über die Lagerung der Atome im Raume dargelegt hat und der mit diesen Vorstellungen im Zusammenhange stehenden Theorie der optischen Activität nachgeht. Die speciell für Fumarsäure entwickelten Ansichten lassen bei der durch Wasseraufnahme bewirkten Umwandlung der Fumarsäure in Aepfelsäure das Auftreten gleicher Moleküle, zweier gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne optisch-activer Aepfelsäuren als wahrscheinlich erscheinen. Die thatsächlich beobachtete Inactivität der aus Fumarsäure erhaltenen Aepfelsäure wäre also das Resultat einer in einer Mischung zweier optisch-activen Säuren stattfindenden Compensation. Die Richtigkeit dieser Vermuthung muss sich zweifellos experimentell feststellen lassen, und Vf.

behält sich vor, die Untersuchung in diesem Sinne weiter fortzusetzen, so wie die Maleïnsäure mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. (Ann. Chem. **192**. 80.)

M. Nencki, Leichte *Darstellung des Milchsäuretrichloräthylidenäthers*. Vor Kurzem haben O. Wallach und Th. Heymer (1876. 420) durch Erhitzen von Trichlormilchsäure mit wasserfreiem Chloral das Chloralid synthetisch dargestellt. Auf ähnliche Weise haben sie ferner durch Erhitzen von syrupförmiger Milchsäure mit überschüssigem wasserfreien Chloral auf 150–160° den Milchsäuretrichloräthylidenäther, $CH_3CH<\overset{COO}{O}>CH-Cl_3$, erhalten. Vf. hat nun gefunden, dass dieser Aether leicht in jeder beliebigen Menge erhalten werden kann, wenn Chloralhydrat in der äquivalenten Menge syrupförmiger Milchsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst wird und der Lösung etwa das gleiche Gewicht wie das des angewendeten Chlorals conc. englischer Schwefelsäure zugesetzt wird. Die Flüssigkeit wird trübe, erwärmt sich beträchtlich und nach Wasserzusatz scheidet sich der Aether als ein schweres Oel zu Boden. Durch Waschen mit Wasser wird die Schwefelsäure entfernt und der Aether über Chlorcalcium getrocknet, wobei er meistentheils krystallinisch erstarrt. Der Destillation unterworfen ging der Aether bis auf den letzten Rest zwischen 218 bis 220° bei 714 Barometerst über. Die Elementaranalyse des Aethers ergab mit der Formel $C_5Cl_3O_2H_5$ übereinstimmende Zahlen (J. prakt. Chem. [N. F.] **17**. 239.)

Ed. Linnemann und **O. Völker**, Ueber die Maxwell-Simpson'sche *Synthese des Akroleïns aus Dijodaceton*. Nach Simpson entsteht beim Erwärmen von Einfach-Chlorjod in Wasser mit Aceton ein Oel von der Zusammensetzung des Dijodacetons, und dieses liefert mit Cyansilber behandelt Akroleïn, mit Silbersalzen Akrylsäure. Linnemann hat Völker veranlasst, diese Reaction genauer zu studiren. Es wurde zuerst ein geeigneter Weg gefunden, das Dijodaceton in der angegebenen Weise darzustellen. Man erhielt es zuerst in Form eines Oeles, welches beim Stehen an der Luft unter theilweiser Verflüchtigung krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren der abgepressten Krystalle aus möglichst wenig kochendem absoluten Alkohol wurde der Körper gereinigt und erwies sich als reines Dijodaceton. Das so dargestellte (symmetrische) Dijodaceton, $CH_2J.CO.CH_2J$, ist eine in feinen weissen Nadeln krystallisirende Substanz von durchdringendem stechenden Geruche, dessen Dämpfe die Schleimhaut der Augen und Nase stark reizen. Auf die Haut gebracht ruft es starkes Brennen hervor und greift dieselbe heftig an. Es schmilzt bei 61,5 bis 62° und erstarrt bei +60 bis 58°. Bei 120° giebt es bereits Joddämpfe ab und lässt sich auch bei vermindertem Drucke nicht destilliren; bei mittlerer Temperatur ist es wenig flüchtig; in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Fettalkoholen ist es wenig, beim Kochen leichter löslich, in Benzol und mehr noch in Aether und Aceton ist es selbst in der Kälte reichlich löslich. Es krystallisirt aus seinen Lösungen am schönsten aus Aceton. Dass ihm die obige Formel zukommt und es mithin das symmetrische Dijodaceton ist, wurde durch Umwandlung in das entsprechende Chlorsubstitutionsproduct und Rückverwandlung des letzteren dargethan. Die Dampfdichtebestimmung ergab im Mittel aus drei Versuchen 62,53 (auf Wasserstoff bezogen); die Formel verlangt 63,5. Eine früher ausgesprochene Behauptung Barbaglia's, dass das symmetrische Dijodaceton dimolecular sei, entbehrt also der Begründung. Da nach Simpson das Dijodaceton durch Entjodung Akroleïn liefern soll, so war es möglich, dass die symmetrischen Substitutionsproducte des Acetons geradezu identisch mit den Additionsproducten des Akroleïns sien. Es wurde deshalb das Dijodaceton in das entsprechende Dibromaceton umgewandelt und mit dem bekannten Akroleïnbromid verglichen, wobei sich eine Verschiedenheit beider zur Evidenz ergab. Mit diesem durch die obigen Versuche genau charakterisirten Dijodaceton wurden nun die Versuche von Simpson wiederholt. Beim Erwärmen mit Cyansilber erhielt man nach dem Destilliren eine Flüssigkeit, welche zu gleicher Zeit nach Blausäure und dem Akroleïn ähnlich roch. Es wurde ein Ueberschuss von frisch gefälltem Silberoxyd zugesetzt, worauf die Masse geruchlos wurde, filtrirt und das silberhaltige Filtrat über Schwefelsäure zum Verdunsten gebracht. Die geringe Menge vorhandenen Silbersalzes hatte sich hierbei gänzlich reducirt; akrylsaures Silber hatte sich nicht gebildet. — Ferner wurde weder durch directe Behandlung mit Silberoxyd noch mit Quecksilberoxyd Akrylsäure erhalten. Nur das Auftreten von etwas Essigsäure konnte nachgewiesen werden. Das grösste Interesse bot der Versuch der Entjodung des Dijodacetons dar, wozu man Quecksilberjodür anwandte. Nach dem Erwärmen der aus beiden dargestellten Mischung erhielt man durch Destilliren eine sauer reagirende milchige Flüssigkeit, aus der sich ein gelbes untersinkendes jodhaltiges Oel abschied. Das Destillat wurde von Neuem mit Quecksilberjodür behandelt, wobei das Oel (wahrscheinlich Monojodaceton) zuletzt verschwand u. das Product als eine farblose, leicht bewegliche, akroleïnartig riechende Flüssigkeit schon aus dem Wasserbade überdestillirte und nun im Wasser leicht nach allen Verhältnissen löslich war. Das Auffallendste war, dass der akroleïnartige Geruch auf Zusatz einer äusserst geringen Menge von Kalihydrat sofort verschwand, um den wohl erkennbaren Geruch des Acetons hervortreten zu lassen. In der That bestand das flüchtige Product der Einwirkung von Quecksilberjodür auf Dijodaceton aus Aceton, dessen ursprünglich scharfer Geruch nur von einer kleinen Beimengung

von Monojodaceton hervorgerufen war. Bei dieser Reaction enthält das erste saure Destillat ausser Aceton und Monojodaceton noch Jodwasserstoff und Essigsäure. Die Bildung des Jodwasserstoffes erklärt das Auftreten von Monojodaceton und Aceton, setzt aber das Stattfinden einer Wasserzersetzung voraus, welche durch das Auftreten von Quecksilberoxyjodid an Stelle des Quecksilberjodids erwiesen erscheint. Die Einwirkung von wässerigem Hg_3J_2 auf Dijodaceton ist demnach keineswegs ein einfacher Entjodungsprocess; allein die Resultate dieses Versuches lehren dennoch, dass sich das Dijodaceton überhaupt nicht leicht entjoden lässt und jedenfalls, was die Hauptsache ist, dass das Dijodaceton kein Akroleïn liefert. (Ann. Chem. **192**. 89.)

Fr. Landolph, Ueber eine neue Methode der *Synthese von Kohlenwasserstoffen.* Die Fluorborverbindungen der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das Fluorboräthylen, treten leicht in Reaction mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, welche fähig sind, durch Deshydratation Kohlenwasserstoffe zu geben. Die grosse Verwandtschaft des Bors zu den Elementen des Wassers ist hierzu die Veranlassung und macht es möglich, in dieser Weise auf synthetischem Wege eine grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen mit Leichtigkeit darzustellen. Vf. liess das Fluorboräthylen, $C_2H_3BH_2$, auf Campher einwirken, indem er beide in äquivalenten Mengen 18 Stunden lang in geschlossenen Gefässen auf 220° erhitzte. Die Reaction vollendete sich übrigens schon bei 200° und 12stündiger Dauer. Man muss sich hüten, die Erhitzung länger als 18 Stdn. fortzusetzen, da sonst selbst die stärksten Röhren in Folge des Angriffes der bei der Reaction entstehenden Fluorwasserstoffsäure zerbrechen: der untere Theil der Röhre trennt sich genau im Niveau der bei der Reaction abgeschiedenen Borsäure ab. Die Reactionsproducte sind Borsäure und eine gelbliche ölige Flüssigkeit.

Der grösste Theil der ersteren setzt sich als eine feste zusammenhängende Masse ab; ein Theil derselben findet sich in den oberen Partien der Röhre condensirt. Die ganze Menge des Fluorboräthylens wird in Form von Borsäure eliminirt. Der flüssige Theil geht bei einer ersten Destillation zwischen 180—220° über und der Rückstand, welcher etwa $^1/_3$ der Gesammtmenge bildet, destillirt erst über 300° und scheint aus einem polymeren Producte zu bestehen. Der zwischen 180 und 220° siedende Antheil schliesst noch eine gewisse Menge Borsäure ein, welche man leicht durch Waschen mit warmem Wasser entfernt. Der grösste Theil dieser Flüssigkeit, über Chlorcalcium getrocknet, destillirt dann zwischen 185 und 190° über. Der Geruch dieser Verbindung ist schwach campherartig. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{18}$ und sie kann hiernach entweder Aethylcymol, d. h. Methylpropyläthylbenzol, od. Cymoläthylen, $C_{10}H_{14},C_2H_4$, sein. Die Atomtheorie spricht für die erstere Auffassung, wogegen die Art der Entstehung des Kohlenwasserstoffes für die Formel des Cymoläthylens spricht. In der That muss die Energie des Systems $C_{10}H_{14}$ viel grösser als die des Systems C_8H_4 sein, woraus folgt, dass die 4 Wasserstoffatome der Gruppe C_6H_4 mit weit grösserer Kraft durch diese Gruppe selbst als durch die Gruppe C_2H_4 angezogen werden. Diese letztere nimmt in dem Systeme $C_{12}H_{18}$ wahrscheinlich die Stellung ein, welche zuvor in dem Camphermolekül die Elemente des Wassers inne haben. Nachdem **Berthelot** die Function des Carbonyls im Campher dargethan, kann man die Formel desselben, indem man zugleich den Resultaten der Einwirkung des Fluorbors Rechnung trägt, $C_5H_4,(CC,H_2)<^{CH_3}_{C_3H_7}$ schreiben. Ersetzt man in dieser Formel die Elemente des Wassers durch C_2H_4, so würde man die Formel des Cymoläthylens

$$C_5H_4(C,C_2H_4)<^{CH_3}_{C_3H_7} = C_6H_4,C_2H_4<^{CH_3}_{C_3H_7}$$

erhalten. Die Formel des Aethylcymols dagegen würde

$$C_6H_3(C,C_2H_5)<^{CH_3}_{C_3H_7} = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\C_3H_7\end{cases}$$

sein. Die wahre Constitution des Kohlenwasserstoffes kann nur durch eine eingehende Untersuchung seiner Oxydationsproducte oder durch eine directe Vergleichung mit dem durch Einwirkung von Cymolchlorid auf Zinkäthyl synthetisch dargestellten Aethylcymol festgestellt werden. (C. r. **86**. 1267.)

Ira Remsen, Bemerkung zu der Abhandlung von v. **Gerichten** (S. 277) über das *Chlorcymol aus Thymol* und damit in naher Verbindung stehende Körper. (Ber. Chem. Ges. **11**. 921.)

O. Fischer, Ueber *Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen.* Seinen früheren Angaben hierüber (1877. 758) fügt Verf. Mittheilungen über die Körper, welche aus Bittermandelöl und Dimethylanilin, aus Furfurol und Dimethylanilin, aus Chloral und Dimethylanilin, aus Benzhydrol und Dimethylanilin und aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin entstehen, hinzu. (Ber. Chem. Ges. **11**. 950.)

C. Engler, Neue *Darstellungsweisen und einige Eigenschaften des Tetraphenyläthans.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 926.)

C. Engler, Ueber *schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzophenons.* (Ber. Chem. Ges. 11. 922.)

C. Engler, Ueber einige *Derivate des Acetophenons.* (Ber. Chem. Ges. 11. 930.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Fr. Haberlandt, Ueber den *Einfluss des Frostes auf gequollene Leinsamen und die daraus gezogenen Leinpflanzen.* (Landw. Vers.-St. 21. 357.)

P. Hässelbarth, Ueber *die für Gerstenpflanzen geeignetste Verbindungsform des Stickstoffes.* (Landw. Vers.-St. 21. 363.)

W. Kalmann und **F. Böcker**, Ueber die *Einwirkung von Gypslösungen auf eine Ackererde.* (Landw. Vers.-St. 21. 349.)

H. Pellet, Ueber die *Vertheilung der Salze im Boden.* Im J. 1877 hat Joulie auf dem Congresse der Landwirthe und Zuckerfabrikanten zu Compiègne die Aufmerksamkeit auf das verschiedenartige Verhalten gewisser Salze im Boden hingelenkt und dieselben in aufsteigende und absteigende Salze unterschieden. Seine Versuche haben sich nur auf Natrium- und Kaliumnitrat und Ammoniumsulphat erstreckt. Vf. hat in ähnlicher Weise auch das Verhalten anderer Salze untersucht. Cylinder von 0,16 m Höhe und 0,03 m Durchmesser wurden mit Sand, dem 2 p. c. des betreffenden Salzes zugemischt waren, gefüllt und dann 20 p. c. destillirtes Wasser zugesetzt. Die Dauer des Versuches betrug 36 Stdn. Nachher theilte man den Sand in eine obere und untere Schicht und bestimmte die in beiden vorhandene Salzmenge. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Kalisalze		Natronsalze		Kalksalze		Ammoniaksalze	
	Obere Schicht	Untere Schicht	Obere Schicht	Untere Schicht	Obere Schicht	Untere Schicht	Obere Schicht	Untere Schicht
Carbonate	1,2	1,5	1,36	0,87	—	—	—	—
Sulphate	1,3	0,60	0,95	0,56	—	—	1,36 1,70	1,66 1,22
Chloride	2,3	0,73	2,00	0,66	0,75	1,21	2,73	0,2
„	2,1	1,10	—	—	—	—	—	—
Nitrate	2,1	0,90	1,65	0,82	3,03	0,946	1,31	1,85
Phosphate	2,2	1,01	1,29	0,45	2,045	1,545	2,4	0,73

Für Chlormagnesium ergab sich in beiden Schichten gar kein Unterschied und für schwefelsaure Magnesia fand man in der oberen Schicht 0,79, in der unteren 0,64. — Aus diesen Versuchen ergiebt sich: 1. dass die meisten Salze zu den aufsteigenden gehören, 2. dass nur die zerfliesslichen Salze absteigende sind, z. B. kohlens. Kali, Chlorcalcium, wovon indess wieder der salpetersaure Kalk eine Ausnahme macht, welcher in beträchtlicher Menge aufsteigt. Auch die Grobheit oder Feinheit übt einen Einfluss. (C. r. 86. 1200.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Fuchs, Studien über die *Gliederung der jüngeren Tertiärbildungen Ober-Italiens.* Die in der Arbeit mitgetheilten Beobachtungen beziehen sich auf folgende Localitäten: Bologna, Modena, Siena, Pisa, Genua, Serravalle, Asti, Turin. — Als wichtigste Resultate sind hervorzuheben: Hohes Alter der Sande von Asti. Habituelle Aehnlichkeit der Pteropodenmergel des Vaticans mit dem Schlier. Eintheilung der Pliocänschichten in zwei grosse Gruppen analog der Eintheilung des Wiener Tertiärs in die erste und zweite Mediterranstufe. Die Lignite von Casino gehören den Congerienschichten an. Die Lignite vom Monte Bamboli führen ebenfalls eine Fauna, welche den Typus der Congerienschichten zeigt. Es giebt Congerienschichten verschiedenen Alters. Die Congerienschichten von Gabbro (= Casino) enthalten die Fischfauna von Licata. Das sogen. „miocène inferieur" des Bormidathales entspricht genau den Schichten von Gomberto, Laverda und Sagonini. Die sogen. Nummulitenkalke von Gassino bei Turin sind Schioschichten. Das „miocenico medio" der italienischen Geologen entspricht genau der ersten Mediterranstufe, das „miocenico superiore" der zweiten Mediterranstufe. Die grossen Gypslager Ober-Italiens gehören dem Pliocän an. (Wien. Anz. 1878. 80.)

7. Analytische Chemie.

P. Spence und **A. Esilmann**, Ueber die *Auffindung und Bestimmung freier Mineralsäuren in verschiedenen Handelsproducten.* Die Methode beruht darauf, dass essigs. Eisen-

oxyd selbst in verdünnten Lösungen eine deutlich gelbe Farbe hat, welche durch freie Essigsäure oder saure Sulphate nicht verändert wird, aber sofort verschwindet, wenn freie Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure zugesetzt wird. (Chem. N. **37**. 211.)

E. Laufer, Ueber das *Verhalten von Quarz u. der Kieselsäure überhaupt zu Phosphorsalz.* Gepulverter Quarz bleibt nicht, wie Vf. vor Kurzem angegeben (S. 184) in der Phosphorsalzperle unverändert, sondern wird in der Glühhitze erheblich angegriffen. Demnach ist die Bestimmung des Quarzes auf diesem Wege nicht ausführbar. (Ber. Chem. Ges. **11**. 935.)

C. Wurster, *Quantitative Bestimmung der Farben im Papiere durch Aschenbestimmungen.* (Pol. J. **228**. 168.)

8. Technische Chemie.

E. F. Dürre, *Neuere Fortschritte im mechanischen Puddeln.* (Pol. J. **228**. 131.)

F. Filsinger, Zur *Darstellung von technisch reiner Wolframsäure und Wolframmetall.* (D. Ind.-Ztg. **19**. 246.)

M. Buchner, Ueber den *Weinsteingehalt der Weine.* Im Verlaufe seiner Untersuchung über die Zusammensetzung verschiedener Weine (S. 89), in welcher er auf den Aschengehalt als mögliches Kriterium für die Echtheit der Weine hingewiesen, hat er eine weitere Reihe von Weinen in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen mit Berücksichtigung des Weinsteingehaltes derselben, da er eine bestimmte Beziehung zwischen diesem und dem Aschengehalte der Weine festzustellen hoffte. Die Verschiedenheit des Weinsteingehaltes der Weine, welcher nach Untersuchungen von Berthelot u. Florieu, von Fauré, Boussingault und Kissel zwischen 0,029 bis 0,25 p. c. beträgt, welch letztere Zahl dem Lösungsvermögen bei gewöhnlicher Temperatur fast genau entspricht, veranlasste den Vf., die Angaben über das Lösungsvermögen verdünnten Alkohols auf Weinstein theils zu controliren, vorzugsweise aber Modificationen in Anwendung zu bringen, die eine ganz sichere Basis gewähren würden. Es lagen zunächst Bestimmungen vor von Chancel für 10,5 p. c. Weingeist und Temperaturen von 0° bis 50° und von Kissel für 6—12 p. c. Alkohol, jedoch nur für 12°; diese Angaben konnten nicht genügen, da bei den ersten nur ein bestimmter Alkoholgehalt berücksichtigt wurde, bei der zweiten jedoch nur die Löslichkeit bei der Temperatur von 12° in Rechnung gezogen wurde, Einwirkung niedriger Temperatur also nicht ohne Einfluss sein konnte. Der Weinsteingehalt der alkoholischen Lösungen wurde in der Weise untersucht, dass zunächst bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Weinsteinlösungen mit absolutem Alkohol gemischt und die Mischungen bei der betreffenden Temperatur bis zu 10 Tage stehen gelassen wurden, und im Filtrate dann der Weinstein mit Zehntelnormalnatron bestimmt. Es ergaben:

7 p. c. Alkohol	bei 0°	0,15	p. c. Weinstein;	bei 6°	0,225 p. c.,	bei 15° 0,260
8	„	0,13	„	0,206	„	0,220
9	„	0,11	„	0,187	„	0,206
10	„	0,10	„	0,162	„	0,187
20	„	0,075	„	0,092	„	0,112
30	„	0,037	„	0,056	„	0,056,

woraus sich ergiebt, dass durch starke Abkühlung der Weine fast die Hälfte ihres Weinsteingehaltes ausscheidet, der auch bei steigender Temperatur nur mehr zum geringen Theile in Lösung geht, wie man bei den Absätzen, welche stark erkaltete Weine liefern, leicht beobachten kann, da dieselben, wenn auch die Temperatur die frühere Höhe erreicht hat, grösstentheils ungelöst bleiben.

Bei Bestimmung der Löslichkeit des Weinsteines ist auch die Zeit, welche der Ausscheidung gegönnt wird, von Wesenheit, denn 10 p. c. alkoholhaltige Lösung gab bei 15° nach 4 Stunden 0,29 p. c. Weinstein, nach 10 Tagen aber nur mehr 0,187; 20proc. Lösung nach 4 Stdn. 0,17, nach 10 Tagen 0,112 p. c. Weinstein. Es ist nicht zu verkennen, dass die Constanthaltung der Temperatur während langer Zeit mit Schwierigkeiten verbunden ist, und dass dieselbe ohne Anwendung ausserordentlicher Mittel exact überhaupt nicht auszuführen sein dürfte; die oben angeführten Zahlen, in welchen die Löslichkeitsverminderung entsprechend der Temperaturerniedrigung aber ohne Ausnahme nachgewiesen ist, dürften für die Richtigkeit derselben sprechen. Eine Reihe von Weinen, in welchen wie üblich Alkohol, Extract, Säure, Weinstein und Asche bestimmt wurden, gaben hinsichtlich des Weinstein- u. Aschengehaltes keine völlige Uebereinstimmung; nur bei den aus südlicheren Weingegenden stammenden Weinen findet eine bestimmte Beziehung statt.

Weissweine		Alkohol Gew.-Proc.	Alkohol Vol.-Proc.	Extract	Säure	Weinstein	Asche
Nieder-österr.	Nussberger	8,98	11,1	1,74	0,62	0,17	0,152
	Retzer	14,33	17,6	1,90	0,57	0,16	0,15
	Mackersdorfer	7,50	9,3	1,69	0,66	0,18	0,117
Steier-mark	Radiseller	9,34	11,57	1,81	0,68	0,19	0,13
	Wind. Feistritzer	9,05	11,20	2,23	0,91	0,17	0,17
	„ „	8,27	10,20	2,21	0,89	0,15	0,16
	Radkerburger 1877	7,85	9,70	2,41	0,95	0,18	0,14
	Rothweine						
	Bordeaux	8,91	11,04	2,23	0,64	0,15	0,20
	Sexzarder	8,98	11,1	1,94	0,70	0,09	0,20
	Fünfkirchner	8,91	11,0	2,09	0,70	0,12	0,14
	Kalterer See	10,72	13,2	1,94	0,60	0,17	0,20
	Istrianer	7,37	9,16	2,81	0,80	0,20	0,23
	Dalmatiner	9,63	11,92	2,71	0,60	0,24	0,28

Aus obigen Untersuchungen und Versuchen ergeben sich nun zunächst folgende Resultate: Zu weit gehende Temperaturerniedrigung entzieht dem Weine einen bedeutenden Theil eines wesentlichen Bestandtheiles und muss eine Geschmacksveränderung zur Folge haben; niedriger Weinsteingehalt lässt nicht auf Wasserzusatz schliessen; der Weinsteingehalt steht zum Aschengehalte der Weine nicht in directer Beziehung. (Pol. J. **228**. 167.)

Untersuchungen über das Anthraflavon u. die Anthraxanthinsäure,

von

A. Rosenstiehl.

1. *Theil.*

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Farbstoffe des Krapps wurde des Vf's. Aufmerksamkeit wiederholt auf künstlich dargestellte Körper gelenkt, welche mit jenen gewisse auffallende Analogien besitzen. Es war interessant zu untersuchen, ob diese Producte miteinander identisch oder nur isomer seien. In dieser Absicht unternahm er ein genaueres Studium des Anthraflavons. Die Arbeit erlitt aber mancherlei Unterbrechungen und andere Chemiker haben sich inzwischen mit demselben Gegenstande beschäftigt. Durch mehrere vorläufige Notizen hat er öfter Einzelheiten der Untersuchung mitgetheilt, um sich die Möglichkeit der Vollendung seiner Arbeit zu sichern. Da er aber jetzt von einer Fortsetzung derselben auf unbestimmte Zeit hin absehen muss, so sieht er sich zur Abfassung des vorliegenden Gesammtberichtes veranlasst, obwohl derselbe an verschiedenen Stellen noch Lücken darbietet.

Im Jahre 1872 gelang es dem Vf., das Purpuroxanthin in Purpurin umzuwandeln, indem er es in alkalischer Lösung auf 135° erhitzte (Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 44. 447, versiegeltes Packet vom 14. Febr. 1872, eröffnet am 26. Juni 1874). Diese Reaction führte zuerst zur künstlichen Darstellung dieses Farbstoffes, doch legte Verf. derselben nicht den Werth einer wahren Synthese bei, denn das Purpuroxanthin, dessen er sich dazu bediente, war selbst erst durch Reduction des Purpurins nach dem Verfahren von Schützenberger dargestellt worden. Das Purpuroxanthin war damals (1872) das einzige bekannte Isomere des Alizarins. Bald nach der Entdeckung des Anthraflavons (Barth und Senhofer 1873. 598) wandte

Vf. dieselbe Oxydationsmethode darauf an und erhielt Farbstoffe, welche dem Purpurin ähnlich waren. Das Resultat dieser ersten Versuche war ebenfalls im Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 44. 538 bei Gelegenheit eines Berichtes über die Synthese des Purpurins von DE LALANDE veröffentlicht worden. Dieser Bericht lautet:

„Darstellung des Anthraflavons und seine Umwandlung in zwei dem Purpurin analoge Farbstoffe. — Das Anthraflavon wurde im J. 1873 von BARTH und SENHOFER (a. a. O.) entdeckt. Es entsteht durch Verbindung zweier Moleküle Oxybenzoësäure unter Elimination von Wasser und ist isomer mit dem Alizarin:

$$2C_7H_6O_3 = C_{14}H_8O_4 + 2H_2O.$$

Zu seiner Darstellung empfehlen die Genannten, Oxybenzoësäure in geschlossenen Röhren mit einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser auf 180 bis 200° zu erhitzen. Verf. hat indess erkannt, dass die Reaction besser bei gewöhnlichem Drucke verläuft, was ungleich bequemer ist und das Arbeiten mit viel grösseren Mengen Substanz gestattet. In einem Ballon mit langem ausgezogenen Halse wurden 40 g Oxybenzoësäure, 180 g Schwefelsäure und 20 g Wasser im Oelbade auf 190° 4 Stunden lang erhitzt; es entwickelte sich dabei etwas schweflige Säure. Die schwefelsaure Lösung verdickte sich und färbte sich sehr intensiv gelbgrün; als man sie in Wasser goss, schied sich ein reichlicher, schwärzlich grüner Niederschlag ab. Im reinen Zustande nähert sich das Anthraflavon von allen Isomeren des Alizarins am meisten dem Purpuroxanthin.* Die Beschreibung, welche die genannten Autoren davon geben, passt so gut auf diese Substanz, dass man an eine Identität glauben könnte. In diesem Falle musste das Anthraflavon beim Erhitzen mit einer conc. Alkalilösung Purpurin geben. In der That erhält man bei einer Temperatur zwischen 130 und 160° eine schön violetrothe Färbung. BARTH und SENHOFER haben diese Thatsache beobachtet, aber sie haben ihren Versuch bei diesem Punkte (130 bis 160°) nicht angehalten und die Producte der Reaction nicht isolirt.

Diese Producte färben im rohen Zustande Thonerde- und Eisenbeizen wie Krapp sowohl in Bezug auf die Nüance als auf die Widerstandsfähigkeit gegen siedendes Seifenwasser; sie lösen sich zum Theil in Alaunlösung und färben dieselbe roth, aber ohne ihr die schöne Fluorescenz des Purpurins zu ertheilen. Bei näherer Untersuchung konnte das Product in zwei verschiedene Substanzen zerlegt werden: eine feste in Benzol lösliche, welche die Beizen wie Alizarin färbt, aber sich davon durch seine Löslichkeit in Alaunlösung unterscheidet; und eine andere, welche die Thonerdebeizen wie Purpurin färbt, aber sich durch seine geringe Löslichkeit in Alaunlösung und seine hohe Löslichkeit in Alkohol davon unterscheidet.

Man ersieht hieraus, dass das betreffende Anthraflavon, ein Isomeres des Alizarins, durch Oxydation gleichzeitig in zwei Farbstoffe übergeht, welche nach ihrem Ursprunge mit dem Purpurin isomer sein können. Vf. hat diese verschiedenen Körper mit dem von AUERBACH im künstlichen Alizarin entdeckten Isopurpurin verglichen u. gefunden, dass letzteres mit jenem nicht identisch ist."

Ein kurzer Auszug aus diesem Artikel findet sich auch in dem vom Vf. in den Comptes rendus vom 5. Oct. 1874 (C.-Bl. 1874. 692) gegebenen Berichte.

Von den beiden Farbstoffen entsteht der eine, welcher in Benzol löslich ist, in so kleinen Mengen, dass der Vf. sich mit einer genauen Untersuchung desselben nicht weiter beschäftigt hat. Nur der zweite, welcher dem Purpurin ähnelt, wurde studirt und dabei hat sich im Widerspruche mit dem, was in der vorstehenden Note gesagt ist, ergeben, dass er in der That mit dem Isopurpurin identisch ist. Dieser Widerspruch erklärt sich nicht etwa daraus, dass der aus dem Anthraflavon erhaltene Farbstoff unrein war, sondern aus dem Umstande, dass das nach der Methode von AUERBACH dargestellte Isopurpurin ein Gemenge von drei verschiedenen Substanzen ist. Es enthält, wie man weiter unten sehen wird, Alizarin und etwas Flavopurpurin. Die aus dem Anthraflavon dargestellte Substanz nennt Verf. jetzt *Oxyanthraflavon*. Bei der Aufsuchung eines Verfahrens, dieselbe für die Analyse rein darzustellen, ergab sich, dass sie mit einem nicht färbenden Isomeren des Alizarins, welches weiter unten beschrieben werden soll, gemengt war.

Dieses Isomere unterscheidet sich von dem Anthraflavon dadurch, dass es von Kalilösung zwischen 130 und 160° nicht angegriffen wird, während das Anthraflavon unter denselben Bedingungen in Oxyanthraflavon übergeht. Erst bei 200° findet Oxydation unter Bildung eines anderen Isomeren des Purpurins statt. Später erhielt

---

*Das Chinizarin wurde 1873 von GRIMM entdeckt (1873. 521). Die Chrysophansäure sah man damals noch als ein Isomeres des Alizarins an. Keiner dieser Körper steht dem Anthraflavon so nahe.

Vf. von Ulrich und Perger, Directoren der Alizarinfabrik von Przibram u. Co. zu Königsberg bei Eger eine gewisse Menge eines secundären Productes, welches Diese Anthraxanthinsäure genannt u. als ein Isomeres des Alizarins erkannt hatten (1876. 230. 501). Vf. fand sogleich, dass dieser Körper mit der zweiten Substanz, welche er in dem Anthraflavon entdeckt hatte, die grösste Analogie besitzt. Nachdem Schunck u. Roemer (1876. 470) eine Untersuchung des Anthraflavons angekündigt hatten, um dasselbe mit den Isomeren des Alizarins und Purpurins, die sie kurz vorher erhalten hatten, zu vergleichen, sah sich Vf. zu einer Mittheilung an die Pariser Akademie veranlasst, welche vollständig im Centralbl. (1876. 470) wiedergegeben worden ist. Zu gleicher Zeit veröffentlichte er über denselben Gegenstand in den Berichten der d. chem. Ges. 9. 946 eine Note, in welcher er die Substanz, die sich bei 135° in alkalischer Lösung oxydirt, α-Anthraflavon, und die, welche dieses Verhalten erst bei 200° zeigt, β-Anthraflavon nennt.

Nach den vorläufigen Mittheilungen, die hier citirt sind, sah Vf. die Derivate des Anthracens und die der Oxybenzoësäure für identisch an. Aus einer Vergleichung der Versuche von Schunck und Roemer über das Anthraflavon und über die Derivate des Anthracens ergab sich bei dem damaligen Stande der Sache (1876) folgende Identität:

Isoanthraflavinsäure und α-Anthraflavon
Isopurpurin und α-Oxyanthraflavon
Anthraflavinsäure, Anthraxanthinsäure } und β-Anthraflavon
Flavopurpurin, Oxyanthraxanthin } und β-Oxyanthraflavon.

Der zuletzt erwähnten vorläufigen Notiz hätte nun eine Vergleichung mit den Substanzen folgen müssen, welche Schunck und Roemer zu ihren Versuchen gedient hatten; aber die Schwierigkeit, dieselben in genügender Menge zu erhalten und äussere Umstände verhinderten dies.

Inzwischen haben nun Schunck und Roemer das Studium des Anthraflavons unternommen und in einer vorläufigen Notiz verglichen sie die zwei Isomeren, welche Vf. entdeckt hatte, mit den zwei Dioxyanthrachinonen, welche sie unter den secundären Producten der Alizarinfabrication aufgefunden hatten. Sie kamen zu dem Schlusse, dass das Anthraflavon ein Gemenge zweier Isomeren ist, von denen sich das eine von der Isoanthraflavinsäure durch die Farbe seiner alkalischen Lösung, die geringe Löslichkeit seines Calciumsalzes und seinen Schmelzpunkt unterscheidet (Ber. Chem. Ges. 10. 1226). Sie betrachten dasselbe als ein neues Isomeres des Alizarins und nennen es *m-Benzdioxyanthrachinon*. Das andere Isomere ist identisch mit der Anthraflavinsäure; demnach sind es die davon derivirenden Purpurine auch. Nachdem eine Vergleichung der Derivate der Oxybenzoësäure mit denen des „Anthracens" von Schunck und Roemer bereits ausgeführt ist, sieht Vf. davon ab, sich mit diesem Gegenstande weiter zu beschäftigen. Da indess ihre Arbeit noch nicht zum Abschlusse gelangt ist, so theilt Vf. die von ihm erhaltenen Resultate zur Vervollständigung derselben mit.

Es sollen vorzüglich zwei Punkte erledigt werden:

I. *Vergleichung des α-Oxyanthraflavons mit dem Isopurpurin.*

II. *Vergleichung des β-Anthraflavons mit der Anthraxanthinsäure, sowie der Producte, die davon deriviren.*

I. *Vergleichung des α-Oxyanthraflavons mit dem Isopurpurin.*

Oxyanthraflavon. Das rohe Anthraflavon wird mit seinem 10 fachen Gewichte kaustischen Kalis und dem 5 fachen Gewichte Wasser bei 135° geschmolzen. Die Masse färbt sich stark violet. Wenn die Färbung an Intensität nicht mehr zunimmt, so wird die alkalische Flüssigkeit durch eine Säure gesättigt, wodurch die Oxyanthrachinone niedergeschlagen werden. Man sammelt sie, wäscht und trocknet. Durch Behandlung mit siedendem Benzin lässt sich daraus eine geringe Menge des Farbstoffes extrahiren, von dem in der Einleitung die Rede war. Der unlöslich bleibende Theil ist kein einheitliches Product, denn beim Färben erschöpft sich das Bad nicht; es bleiben gelbe krystallinische Schüppchen, welche nicht durch den gebeizten Stoff fixirt werden. Um die Trennung, welche sich durch Lösungsmittel nicht gut bewirken lässt, auszuführen, wird das Ganze durch Alkohol aufgenommen und mit teigförmiger, basisch schwefelsaurer Thonerde digerirt. Hierbei fixirt sich nur der Farbstoff; der nicht fixirte Antheil wird durch siedenden Alkohol extrahirt. Die alkoholischen Lösungen werden bei Seite gesetzt; sie scheiden Krystalle ab, welche weiter unten als β-Anthraflavon beschrieben werden.

Der rothe Thonerdelack wird durch Schwefelsäure zersetzt. Der Farbstoff löst sich nicht in der entstandenen schwefelsauren Thonerde bei Gegenwart überschüssiger Säure; er wird gewaschen und darauf mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. So dargestellt bildet das α-Oxyanthraflavon kleine rothe Krystallnadeln, welche in Alkohol und Essigsäure löslich, in Aether und Chloroform kaum löslich und in Benzol unlöslich sind. Warmes Wasser löst daraus geringe Mengen und färbt sich damit rothviolet. Conc. Schwefelsäure löst die Substanz in reichlichen Quantitäten auf u. Wasser scheidet sie daraus wieder ab. Die alkalischen Verbindungen sind in Wasser mit violetter Farbe löslich, ebenso der Barytlack, was eine besonders charakteristische Reaction ist. Diese Lösung erfolgt in der Kälte, jedoch nicht vollständig. Der Barytlack ballt sich theilweise zusammen und schliesslich wirkt das Wasser nicht mehr auf ihn ein. Zersetzt man ihn durch eine Säure und sättigt von Neuem mit Baryt, so lösen sich wieder neue Mengen auf. Siedendes Alaunwasser färbt sich in Berührung mit dem Oxyanthraflavon schwach roth; die Lösung ist nicht fluorescirend. Thonerdebeizen werden mit der Nuance des vierten Violetroth des Chevreul'schen Farbencirkels und rosa gefärbt. Die Färbung geht in destillirtem Wasser bei Gegenwart von etwas essigs. Calcium gut von Statten; bei Gegenwart von Carbonat im Farbebade verhält sich die Substanz wie Purpurin. Eisenbeizen färben sich weniger lebhaft violet als mit Alizarin. Diese Farben widerstehen gut der Einwirkung von siedendem Seifenwasser. Wenn man sie in ein Bad taucht, welches Kaliumeisencyanür und überschüssiges Alkali enthält, so widersteht der Thonerdelack, der Eisenlack aber wird entfärbt, eine charakteristische Reaction, welche den Farbstoff sowohl von dem Purpurin, dessen Farben dadurch vollständig zerstört werden, und dem Flavopurpurin, dessen Farben, Thonerde- wie Eisenlack, Widerstand leisten, unterscheidet.

Die Analyse des bei 100° im Vacuum getrockneten Productes ergab die Formel $C_{14}H_8O_5$. Hiernach erscheint die Substanz als ein Isomeres des Purpurins. Sie entsteht durch Addition eines Atomes Sauerstoff zu einem Molekül Anthraflavon:

$$C_{14}H_8O_4 + O = C_{14}H_8O_5.$$

Es erschien von Interesse, die umgekehrte Reaction zu versuchen, d. h. dem Oxyanthraflavon 1 Atom Sauerstoff zu entziehen. In der That gelingt dies, wie man weiss, mit dem Purpurin gut, welches hierbei in ein Isomeres des Alizarins, in das Purpuroxanthin von Schützenberger übergeht. Das Oxyanthraflavon aber verhält sich anders. Wird es in alkalischer Lösung mit Phosphor oder Natriumamalgam behandelt, so färbt sich die Masse braun, aber an der Luft tritt die ursprüngliche

violette Färbung wieder auf, selbst in der Kälte. Es wird also kein Anthraflavon regenerirt; es entsteht vielmehr ein Additionsproduct, was sich aus der grossen Veränderlichkeit der alkalischen Lösung an der Luft ergiebt.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Orsat'schen Apparat, von ROHRBECK. Der Orsat'sche Apparat hat den Zweck die quantitativen Bestandtheile der Rauchgase, in so weit sie für die Technik von Wichtigkeit sind, zu ermitteln. Demgemäss beschränkt sich die Analyse auf die Bestimmung von Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase durch Absorption aus einem abgemessenen Gasvolumen ermittelt werden. Als Absorptionsflüssigkeiten werden für Sauerstoff pyrogallussaures Natron, für Kohlenoxyd ammoniakalische Kupferchlorürlösung und Natronlauge für Kohlensäure angewandt. Die vom Vf. jetzt gefertigten Apparate bestehen aus einer Glasbürette, welche durch jeweilige Hahnstellung mit einem der drei die Absorptionsflüssigkeiten enthaltenden Gefässen in Verbindung treten kann. Gleichzeitig ist die Bürette auf der entgegengesetzten (unteren) Seite mit einem als Aspirator dienenden Gefässe in Verbindung. Mittels dieser Aspirationsvorrichtung werden die Absorptionsflüssigkeiten in Glascylinder gesogen, die je einer über den Gefässen angebracht sind, die die Absorptionsflüssigkeiten enthalten. Zur Vermehrung der Oberfläche sind genannte Cylinder mit Glasstäben gefüllt. Es ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit in diesem Cylinder stets bis zur angebrachten Marke in die Höhe gesaugt wird, damit das zu prüfende Gas stets unter demselben Drucke sich befindet. Ist der Apparat so hergerichtet, so wird die Bürette mit Wasser gefüllt und endlich die noch im Apparate befindliche Luft durch einen einfachen Blasebalg mit umgekehrten Ventilen herausgesogen. Man lässt jetzt das zu untersuchende Gas in die Bürette treten, indem das in derselben befindliche Wasser durch Abfliessen in die als Aspirator dienende Flasche auf das Gas ansaugend wirkt. Man verwendet 100 ccm des Gases und bringt dasselbe nacheinander mit den Absorptionsflüssigkeiten in Berührung. Hierzu dient wiederum die Aspiratorflasche. Man lässt nämlich das in derselben befindliche Wasser in die Bürette treten, dadurch wird das Gas verdrängt und gelangt je nach der Hahnstellung in eines der Absorptionsgefässe. Kommt das Gas beispielsweise mit Natronlauge in Berührung, so wird es seines Kohlensäuregehaltes beraubt. Das Gas wird darauf mittels der Aspiratorflasche in die Bürette zurückgesaugt und das Volumen derselben von Neuem abgelesen. Die Differenz zwischen dem angewandten und jetzt vorhandenen Gasvolumen giebt alsdann den Kohlensäuregehalt in Procenten an. Für Sauerstoff und Kohlenoxyd hat man nur nöthig, die gleiche Manipulation vorzunehmen, um mit derselben Schnelligkeit den bez. Gehalt in dem Gasvolumen kennen zu lernen. Um äussere Temperatureinflüsse möglichst fern zu halten, ist die Bürette überdies mit einem Glasmantel umgeben, welcher zu diesem Behufe mit Wasser gefüllt wird. Die grosse Verbreitung des Apparates giebt wohl Zeugniss für die Güte und Zweckmässigkeit der Methode. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 143.)

Ueber die Stellung von Chlor und Brom im Cymolkerne bei directer Chlorirung und Bromirung des Cymols, von E. v. GERICHTEN. Durch Chloriren von Cymol bei Gegenwart von Jod und bei niederer Temperatur entsteht nur ein einziges Chlorcymol Sdp. 210 bis 214° C. (uncorr.) Aus diesem wurde bei Oxydation mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,2, eine Chlortoluylsäure erhalten, Schmelzp. 194—196° (corr. Schmelzp. 199—201°). Durch Bromiren von Cymol erhielt LANDOLPH früher nur ein Bromcymol, welches eine Bromtoluylsäure vom Schmelzp. 203 bis 204° gab. Durch Schmelzen obiger Chlortoluylsäure mit Kalihydrat erhielt Vf. eine Oxytoluylsäure vom Schmelzp. 203°. Dieselbe Oxytoluylsäure erhielt er aus Bromtoluylsäure (aus Bromcymol). Für diese Oxytoluylsäure ist besonders das Bleisalz, welches schwer löslich in heissem Wasser ist und diamantglänzende Prismen, $\left(C_6H_3OH\begin{matrix}CH_3\\COO\end{matrix}\right)_2Pb + 2H_2O$, bildet, charakteristisch. Diese Oxytoluylsäure ist aber identisch mit der Oxytoluylsäure, welche FLESCH aus der Sulphotoluylsäure, welche dem Carvacrol entspricht, erhielt. Die eine Oxytoluylsäure, deren Entstehung aus jener Chlor- resp. Bromtoluylsäure noch denkbar wäre (von FITTICA aus der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure, Schmelzp. 190°, dargestellt), hat den Schmelzp. 183—184°. Da Carvacrol die Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Methylgruppe trägt, so folgt, dass Chlor und Brom bei Eintritt in den Cymolkern in Orthostellung zum Methyl treten. — Man könnte nun noch an den hier unwahrscheinlichen Fall einer Atomumlagerung beim Schmelzen der Chlor- resp. Bromtoluylsäure mit Kalihydrat denken. Das mit Carvacrol isomere Thymol (Hydroxyl zu Propyl in Orthostellung) liefert mit Phosphorpentachlorid (1 Mol. auf 4 Mol. Thymol) das einzig mögliche isomere Chlorcymol, Sdp. 208—210 (Propyl im Cymol als Normalpropyl vorausgesetzt). Dieses Chlorcymol lässt sich im Vergleiche mit dem

isomeren Chlorcymol durch Salpetersäure nur sehr schwer oxydiren. Man erhält eine Chlortoluylsäure vom Schmelzp. 122—123° C. (uncorr.). Diese Thatsache genügt, um die Annahme einer Atomumlagerung beim Schmelzen der Chlortoluylsäure mit Kalihydrat zu widerlegen. Das Kalksalz der Oxytoluylsäure, Schmelzp. 203°, liefert bei Destillation mit Aetzkalk ein Kresol, welches bei niederer Temperatur erstarrt, wahrscheinlich Orthokresol ist. Als solches muss es noch weiter charakterisirt werden. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 140.)

Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf reinen aus krystallisirter Säure dargestellten Monobromisobuttersäureäthylester, von C. Hell. Neben sehr bemerkenswerthen Mengen Kohlensäure, Bromäthyl, Isobuttersäure- und Methakrylsäureester bildet sich vorzugsweise ein bei 238—239° siedendes und die Zusammensetzung eines Korksäureesters besitzendes Product $C_{12}H_{22}O_4$, welches als ein Gemenge zweier unter sich und mit dem Korksäureester isomerer Säureäther betrachtet werden muss. Durch die Einwirkung der Alkalien wird nur der eine leicht verseift, während der andere der Einwirkung der wässerigen wie der alkoholischen Kalilauge widersteht, der erstere liefert eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O_4$; ihr Schmelzpunkt liegt bei 95°, sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser auf und krystallisirt daraus in bernsteinsäureähnlichen Krystallen, sie ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig. Der zweite durch Alkalien nicht verseifbare Theil des ursprünglichen Esters wird durch conc. Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Bromäthyl und einer mit der ersteren gleiche Zusammensetzung zeigenden Säure zerlegt. Die Eigenschaften dieser neuen Säure sind aber ganz andere, sie schmilzt bei 146,5, ist in Wasser viel unlöslicher und zeichnet sich namentlich dadurch aus, dass sie mit Wasserdämpfen vollständig überdestillirt werden kann. Neben diesen beiden wohl charakterisirten Säuren entsteht, wenn der ursprüngliche Ester mit Bromwasserstoff zerlegt wird, noch ein nicht krystallisirbarer Syrup, welcher das Anhydrid einer Säure ist, was daraus hervorgeht, dass er mit Ammoniak zusammengebracht ein schön krystallisirendes Imid von der Zusammensetzung $C_8H_{13}O_3NH$ bildet. Der Vf. verzichtet vorderhand auf eine theoretische Erklärung dieser mit den gebräuchlichen Anschauungen seltsam contrastirenden Thatsache. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 141.)

Ueber den Einfluss der Nahrung auf die Knochenbildung, von Lehmann. Vf. hat durch Versuche an jungen Thieren den Nachweis geliefert, dass eine an Phosphaten ungenügende Nahrung nicht allein die Ausbildung des Skeletes, sondern auch die der einzelnen Theile desselben wesentlich beeinflusst. Bei einem jungen Schweine, welches der Versuchsansteller 126 Tage lang nur mit Kartoffeln ernährt hatte, war Rachitis die Folge einer solchen mangelhaften Nahrung. Bei anderen von demselben Wurfe stammenden Schweinen, welche Kartoffeln, ausgelaugtes Fleischmehl und ausserdem noch Phosphate als Nahrung gleich lange Zeit erhalten hatten, waren die Skelete normal ausgebildet. Jedoch fanden auch bei diesen Thieren Unterschiede je nach der Art der zugesetzten Phosphate statt, indem zwei mit phosphorsaurem Kalium ernährte Thiere porösere und specifisch leichtere Knochen hatten, als die mit diesem Salze in Verbindung mit phosphorsaurem und kohlensaurem Calcium gefütterten Schweine. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 215.)

Anwendung der Eosin- und Fluoresceïnlacke als unschädlicher Decorationsfarben, von E. Turpin. Wird eine alkalische Eosinlösung mit Säure versetzt, so scheidet sich die in Wasser unlösliche Eosinsäure aus, welche mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit schwach rosa gefärbt zu werden beginnt, und dann mit Zinkoxydhydrat zusammengebracht mit letzterem einen rosafarbigen oder rothen Lack bildet, je nachdem die Eosinsäure oder das Zinkoxydhydrat in der Mischung vorschlägt. Ebenso liefert die Eosinsäure, wenn sie in Sodalösung gelöst und mit Kalialaun gefällt wird, einen intensiv gefärbten Thonerdelack. Beide Farblacke ertragen eine ziemlich hohe Temperatur, werden von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, lassen sich deshalb beim Vulkanisiren des Kautschuks unbeanstandet der geschmolzenen heissen, Schwefelwasserstoff entwickelnden Masse einverleiben und zeichnen sich vor dem Zinnober und vor dem Schwefelantimon, welche bisher allein für roth- oder orangegefärbten vulkanisirten Kautschuk verwendet worden sind, durch ungleich grössere Lebhaftigkeit der Farbe aus. Als Malerfarben angewendet ersetzen diese beiden neuen Lacke den Zinnober vollständig und haben vor diesem den Vortheil voraus, dass sie vollkommen unschädlich sind. In gleicher Weise bildet das Fluoresceïn einen gelben Zinklack, welcher mit dem rothen Eosinlacke in beliebiger Menge vermischt die verschiedenen Töne von Miniumroth bis Bleiorange liefert. Besonders lebhafte Töne von Mattgelb bis zu Hochroth resultiren, wenn chromsaures Zink zuerst mit einer alkalischen Lösung von Eosin, dann mit Alaunlösung versetzt und schliesslich zur Trockne verdampft wird. Auch die auf diesem Wege erhaltenen Farblacke sind im Stande, die bisher gebräuchlichen, so giftigen Bleifarben zu ersetzen. Sie verändern sich zwar in Wasser und eignen sich deshalb nicht für Wasserfarben; um so geeigneter sind sie für Oelfarben, weil sie von ätherischen und fetten Oelen gar nicht angegriffen werden. Dabei haben sie eine grosse Deckkraft und kommen nicht theuer zu stehen. Der Vf. hat diese neuen unschädlichen Farblacke mit Vortheil für das Bemalen von Spielwaaren benutzt, wo früher nur die giftigen Bleifarben im Gebrauche waren. Auch ist es ihm gelungen, mit denselben Chevreul's chromatische Tafel in ganz befriedigender Weise herzustellen. (C. r. 85. 1144; Pol. J. 228. 86.)

Technische Notizen.

Ueber Plastilina, von R. v. Wagner. Nach einer Notiz von F. Giesel (S. 250) besteht die unter dem Namen Plastilina im Handel vorkommende und als Ersatz des Modellirthones dienende plastische Masse aus einem Gemische von Fettsäuren und Fett, Zinkoxyd, Schwefel u. Thon. Hierbei ist zu bemerken, dass, wie es scheint, unter demselben Namen auch andere gleichen Zwecken dienende plastische Massen vorkommen. Oberst v. Cohausen (Amtl. Bericht über die Wien. Weltausstellung im J. 1873 2. 414) führt in seinem Berichte über die Thonwaaren auf der Wiener Weltausstellung von 1873 an, dass L. Giudice aus Genua unter dem Namen „Plastilina" einen Modellirthon ausgestellt habe, der nicht mit Wasser, sondern mit Glycerin angemacht worden sei und deshalb seine Plasticität beibehalte. Die Anwendung des Glycerins zur Herstellung der Plastilina rührt nach dem Vf. von Barreswill her, und bereits in der Mitte der Fünfziger Jahre wurde von dem mit Glycerin versetzten Modellirthone von dem Modellirlehrer Heller in Nürnberg beim Unterrichte Gebrauch gemacht. (Pol. J. 228. 96.)

Aufbereitung der Abfallwässer von Wollwäschereien und Walkmühlen, nach Ed. Neumann. Die Einrichtung besteht aus zwei in der Erde eingegrabenen Reservoirs (auch für grössere Fabriken genügen 2 Oelfässer von 12 bis 15 Ctr. Fassungsraum), in welche aus den Walkmaschinen bez. Waschcylindern durch Schleusen oder Rohre die Waschwässer einlaufen, einer Saug- und Druckpumpe und einer Filterpresse mit Abfallrinne. Man löst rohes Chlorcalcium (oder dessen Ersatzmittel, die mit Fetten im Wasser unlösliche Seifen bilden) in gleichen Gewichtstheilen Wasser und giesst von dieser Lösung je nach dem Grade des Fettgehaltes des Wassers 1, $1^1/_2$ bis 2 p. c. des Fassungsraumes in Reservoir Nr. 1. Hierauf lässt man das Waschwassser einlaufen. Durch die beim Einlaufen des Wassers entstehende Bewegung mischt sich dasselbe innig mit der Chlorcalciumlösung; es scheidet sich die sofort gebildete Kalkseife in feinen Flocken aus, die im Wasser suspendirt bleiben. Ist das Reservoir 1 gefüllt, so pumpt man den Inhalt in die Filterpresse und lässt inzwischen die Waschwässer in Reservoir Nr. 2 laufen, welches ebenfalls vorher mit der nöthigen Menge Chlorcalcium beschickt worden ist. In der Filterpresse bleiben Kalkseife, Schmutz, Haare etc zurück und das Wasser, wesentlich Kali- und Natronlösung und etwa überschüssiges Chlorcalcium in sehr verdünntem Zustande enthaltend, läuft klar durch die Fallrinne ab. Nachdem Reservoir 1 ausgepumpt ist, wird Reservoir 2 ausgepumpt und 1 wieder gefüllt und so fort, bis nach ca. 8- bis 12stünd. Pumpen die Presse gefüllt ist, was mit Leichtigkeit daran erkannt wird, dass die Hähne nur noch schwach tropfen. Die Presse wird geöffnet und die Presskuchen, soweit sie nicht von selbst herausfallen, mit einem Holzspatel entfernt, die Presse geschlossen und die Pumpe wieder eingerückt, worauf die Arbeit von Neuem beginnt. Nur das Eingiessen des Chlorcalciums, das Oeffnen, bez. Schliessen der Zulaufhähne, das Entfernen der Presskuchen und das Einrücken der Pumpe erfordert die Hand eines Arbeiters, ist aber in wenigen Minuten besorgt, so dass ein besonderer Arbeiter hierzu nicht nothwendig ist. Die erhaltenen Presskuchen werden entweder an der Luft getrocknet und zur Fabrication von Fettgas oder, gewinnbringender, zur Gewinnung von Fett verwendet. Die Fettgewinnung bildet einen besonderen Theil der Aufbereitung der Abfallwässer u. kann von grösseren Walken und Wollwäschen selbst vorgenommen werden, kleinere verkaufen den gewonnen Fettschlamm vortheilhafter an sogen. Fettfabriken. Die Presskuchen werden zur Fettgewinnung mit stark verdünnter Salzsäure zu einem dünnen Breie angerührt; wenn nöthig, wird noch Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt. Dann wird die Masse durch eine mit Dampf erwärmte Filterpresse gedrückt.

Fett und das wieder gebildete Chlorcalcium laufen in kleine Bottiche ab, aus welchem nach einiger Zeit die Chlorcalciumlösung mit der überschüssigen Salzsäure in einen Bottich abgezogen wird, welcher etwas kohlensauren Kalk enthält, mit dem die Salzsäure wieder Chlorcalcium bildet, welches wiederum zur Bereitung neuer Mengen Kalkseife verwendet wird. Somit ist die Beschaffung von Chlorcalcium nur ein Mal nothwendig. Das Fett wird mit 10 p. c. zehngradiger Schwefelsäure durch directes Feuer in einem Kessel bis 70° erwärmt, worauf es nach einiger Zeit der Ruhe klar obenauf schwimmt, in Fässer geschöpft wird und zum Verkaufe fertig ist. Verwendet man statt Chlorcalcium Chemikalien, auf deren Wiedergewinnung, wegen ihres geringen Werthes, man keine Rücksicht zu nehmen hat, so gestaltet sich die Fettgewinnung noch wesentlich einfacher und billiger. (D. ind. Z. 19, 164.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 32. **Chemisches** 7. August 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über das Anthraflavon und die Anthraxanthinsäure, von A. ROSENSTIEHL. (Forts. und Schluss.)

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Fr. Rosetti, Ueber die *Temperatur der Flammen.* Vf. hat seine früheren Untersuchungen (S. 81) weiter fortgeführt und zunächst nachgewiesen, dass die Flammen bei zunehmendem Drucke zwar wesentlich grösser werden, aber selbst bei beträchtlichen Druckänderungen in entsprechenden Punkten fast die gleiche Temperatur besitzen. Es wurden Bunsen'sche Brenner, bei denen die unteren Oeffnungen verstopft waren oder offen blieben, Fischschwanzbrenner und Lampen von WISNEGG untersucht. Die Maximaltemperatur betrug stets etwa 1340°. Ferner ergab sich für die grosse und kleine Flamme in dem Bunsen'schen Apparate zur Umkehr der Natriumlinie resp. 1290 und 940°. In der Flamme der Stearinkerze liegen die Temperaturen der einzelnen Schichten zwischen 640 und 940°, in der der Locatellischen Lampe zwischen 575 u. 920°, in der Petroleumlampe zwischen 780 und 1030°. Die Maximaltemperatur der Alkoholflamme betrug etwa 1180°. Aenderungen des sp. Gw. des Alkoholes von 0,912 bis 0,8225 waren von verschwindendem Einflusse. Es wurden noch Gemische von Leuchtgas und anderen Gasen untersucht und es ergaben sich folgende Temperaturen für die obere Spitze (*a*), die Basis des inneren Conus (*b*) und den äusseren Mantel auf der Höhe der Spitze des inneren Conus (*c*):

	Leuchtgas und Luft					Leuchtgas und Stickstoff					
	1 Luft 1 Gas	2 Luft 1 Gas	$2^1/_2$ L. 1 Gas	3 Luft 1 Gas	4 Luft 1 Gas	3 N. 1 Gas	1 N. 1 Gas	2 N. 1 Gas	$2^1/_2$ N. 1 Gas	3 N. 1 Gas	4 N. 1 Gas
a	1150	1260	1150	1116	930	1240	1180	1150	1080	1040	960
b	570	330	270	240	—	345	260	240	—	210	160
c	1066	1180	—	1070	—	1150	—	1065	—	—	—

Gemische von Leuchtgas mit Kohlensäure verhalten sich ganz wie solche mit Stickstoff, nur dass, entsprechend der grösseren spec. Wärme der ersteren, die Temperaturen an entsprechenden Punkten der Flammen der ersteren Gemische niedriger sind, als bei denen der letzteren. Zur Messung noch höherer Temperaturen als der bisher untersuchten schlägt der Vf. ein Kohlen-Platin-Thermoelement vor, das von einem Porcellanröhrchen umgeben ist. (Beibl. 2. 333.)

H. Herwig, Ueber *Wärmeentwickelung durch Drehen von Molecularmagneten.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 4. 178.)

H. Herwig, Ueber *Wärmeentwickelung durch Drehen von elektrolytischen Molekülen*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 187.)

R. Clausius, Ueber einige *neue von Zöllner gegen seine elektrodynamischen Betrachtungen erhobene Einwände*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 217.)

E. Riecke, Nachtrag zu dem Aufsatze: Ueber einen *Tangentenmultiplicator* und über die *elektromotorische Kraft des Grove'schen Elementes*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 226.)

A. Kundt, Ueber den *Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbirender Medien*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 34.)

E. Lommel, *Theorie der Doppelbrechung*. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 55.)

2. Allgemeine Chemie.

T. Carnelly und **W. C. Williams**, Ueber die *Bestimmung hoher Siedepunkte*. Nachdem Carnelly die Schmelzpunkte zahlreicher Metallsalze bestimmt hat, benutzten die Vff. diese Angaben, um annähernd die Siedepunkte verschiedener Substanzen zu bestimmen, indem sie beobachteten, ob gewisse Metallsalze in Spaltung übergingen oder nicht, sobald sie den Dämpfen der betreffenden Substanz ausgesetzt wurden; die Salze waren in Capillarröhren eingeschlossen. Auf diese Weise wurde bestimmt der Siedepunkt von S bei 446—451° (nach Regnault 447°), Anthracen 339—359°, HgJ_2 339—359°, AsJ_3 394—414°, $BiCl_3$ 427 bis 439°, SbJ_3 414—427°, $ZnBr_2$ 695—699°, $ZnCl_2$ 708—719°, TlCl 719—731°, TlJ 806—814°, Cd 772°. (Chem. N. **37**. 212.)

T. Carnelly, Ueber *hohe Schmelzpunkte*. 4. Thl. (vgl. 1877. 242.) Vf. hat bei seiner früher beschriebenen Methode zwei Fehlerquellen aufgefunden und beseitigt. Er hat nach diesem verbesserten Verfahren die Schmelzpunkte von über 100 Substanzen bestimmt und will demnächst über theoretische Resultate berichten, welche er aus seinen Beobachtungen ableitet. Als das Wichtigste hiervon wird die Thatsache bezeichnet, dass bei binären Verbindungen, in denen eins der Elemente unverändert bleibt, der Schmelzpunkt eine periodische Function von dem Atomgewichte des anderen ist. Verf. hofft hierauf eine Methode zu gründen, durch welche unbekannte Schmelzpunkte berechnet werden können. (Chem. N. **37**. 212.)

3. Anorganische Chemie.

Em. Monier, Ueber die *Einwirkung von Oxalsäure auf kieselsaures Natrium*. In seiner ersten Note (S. 67) hat Vf. einen wichtigen Umstand anzugeben übersehen. Man muss nämlich das Gefäss, welches die Wasserglaslösung enthält, zuerst unter einem Winkel von 45° neigen, dann in dieser Stellung die Oxalsäurelösung aufgiessen und das Ganze 24 Stndn. in dieser Lage belassen. Die Kieselsäureschicht ist dann dick genug, um die Lösung eingeschlossen zu erhalten, wenn man das Gefäss aufrecht stellt. Man nimmt am besten 500 bis 600 g Wasserglaslösung von 35—40° B. und verdünnt die Oxalsäurelösung auf 4° B. Nach Verlauf von 6 Monaten erhielt Vf. in dieser Weise eine Schicht durchscheinender Kiesels. von 1—3 mm. Dicke. Dieses Hydrat, welches Glas sehr leicht ritzt, enthält noch viel hygroskopisches Wasser, giebt dasselbe aber bei 30—35° ab und nimmt dabei das Aussehen und die Härte des Opals an; es hat dann noch 9—13 p. c. Wasser. Die Dichte variirt zwischen 2,03 und 2,07. Stücke, welche an der Luft oder durch Erwärmen opak geworden waren, werden, wenn man sie in Wasser legt, wieder durchsichtig wie Hydrophan. In der Rothglühhitze wird das Hydrat perlmutterfarbig und leicht zerbrechlich; es löst sich in einer conc. siedenden Kalilösung. — Als Verf. eine Wasserglaslösung in derselben Weise durch Aluminiumsulphat bei gewöhnlicher Temperatur zersetzte, erhielt er eine glasige, sehr harte Masse, deren Zusammensetzung er noch genauer festzustellen gedenkt. Er wird überhaupt diese Versuche noch mit Metallsalzen und anderen Säuren fortsetzen und hofft auf solche Weise verschiedene Mineralien künstlich herstellen zu können, vielleicht auch Aufschlüsse über die Vorgänge in einer gewissen Tiefe unterhalb der Erdoberfläche zu erlangen. (C. r. **86**. 1318.)

4. Organische Chemie.

M. Kaschirsky, Ueber die *Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromanhydride der Monobromsäuren der α-Reihe*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 984.)

Ed. Linnemann und **V. v. Zotta**, Ueber das *Verhalten der β-Dibrompropionsäure gegen Jodkalium*. Da zur Zeit keine Jodadditionsproducte der Allylreihe bekannt sind, ja für Allylalkohol und Akroleïn existenzunfähig zu sein scheinen, versuchte von Zotta auf Veranlassung Linnemann's die Einwirkung von β-Dibrompropionsaure auf Jodkalium. Hierbei scheidet sich beim Kochen sofort Jod ab und es entsteht Akrylsäure. Hiermit ist der Beweis geliefert, dass ein Jodadditionsproduct der Akrylsäure gleichfalls nicht existirt. (Ann. Chem. **192**. 102.)

J. H. Norton und **J. Tscherniak**, Untersuchungen über das *Glykolid*. Das Glykolid wurde im J. 1854 als Zersetzungsproduct der Tartronsäure von Dessaignes entdeckt, welcher es als ein weisses bei 180° schmelzendes, aber selbst bei dieser Temperatur noch Wasser zurückhaltendes Pulver beschrieb. Die Analysen dieses Chemikers stimmen nicht genau mit der Formel $C_2H_2O_2$ überein. Später erhielt Heintz denselben Körper durch Erhitzen von Glykolsäure auf 200° und Kekulé gewann es in geringer Menge durch Einwirkung der Wärme auf chloressigsaures Kalium, $CH_2Cl—CO_2K = KCl + C_2H_2O_2$. Das grosse Interesse, welches sich an das Glykolid, dieses Anhydrid der Glykolsäure, knüpft, und die Leichtigkeit, mit welcher es zur Darstellung der wichtigsten Glieder der Glykolsäurereihe dienen kann, liessen es wünschenswerth erscheinen, eine Methode aufzufinden, durch welche man es in grossen Mengen darstellen kann. Die Vff. haben geglaubt, dass die Ursache der geringen Ausbeute, welche Kekulé erhielt, in dem dem chloressigs. Kalium anhaftenden Krystallwasser zu suchen sei, welches das entstandene Glykolid zum Theil in Glykolsäure verwandele, und dass man demnach befriedigendere Resultate erhalten müsse, wenn man zur Zersetzung das wasserfreie Chloracetat anwenden könne. Der Versuch hat dieser Erwartung entsprochen. Natrium wurde in seinem 15fachen Gewichte Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer conc. alkohol. Lösung von Chloressigsäure versetzt. Nach einigen Stunden der Ruhe hatte sich fast das ganze Natriumchloracetat als weisser Niederschlag abgesetzt. Derselbe wurde mit der Filterpumpe rasch filtrirt, abgepresst und getrocknet. In diesem Zustande ist das Salz völlig wasserfrei, was auch durch die Analyse nachgewiesen wurde. Um nun dasselbe in Glykolid umzuwandeln, trocknete man zuerst bei 100° und erhöhte dann die Temperatur allmälig bis auf 150°. Es ist gut das Salz in einer dünnen Schicht auszubreiten und von Zeit zu Zeit umzurühren. Das Product ist dann viel reiner und bleibt völlig weiss. Erhitzt man dagegen in einer Schale, so kann die Zersetzung unter Entwicklung stark reizender Dämpfe in einem anderen Sinne verlaufen. Ist die Erhitzung hinreichend lange fortgesetzt (2 Tage genügen zur vollständigen Umwandlung in der Regel), so pulvert man das Salz, nimmt es mit siedendem Wasser auf und wäscht auf dem Filter so lange aus, bis in den Waschwässern durch Silbernitrat keine Trübung hervorgebracht wird. Der Rückstand, bei 200° getrocknet, besteht aus vollkommen reinem Glykolid. Die Ausbeute ist sehr zufriedenstellend. Man erhält im Mittel 80 p. c. von der theoretischen Menge. Das reine Glykolid bildet ein leichtes, blendend weisses, geschmackloses Pulver, reagirt nicht auf Lackmus, schmilzt bei 220°, löst sich in geringer Menge in Nitrobenzol beim Erwärmen auf und scheidet sich aus dieser Lösung beim Abkühlen wieder ab. Es zeigt alle die von Dessaignes angegebenen Reactionen; durch Wasser wird es in Glykolsäure, durch Ammoniak in Glykolamid umgewandet. Mit Phosphorsäureanhydrid spaltet es sich in Wasser, Kohle und Kohlenoxyd. Die Vff. haben besonders die Einwirkung des Aethylamins und Anilins studirt. Mit Aethylamin setzt sich das Glykolid selbst bei 0° in Glykoläthylamin um, welches sich als identisch mit dem von Heintz durch Einwirkung von Aethylamin auf Glykolsäureäther erhaltenen erwies. Anilin giebt *Glykolphenylamin*. Das Rohproduct der Reaction des Glykolids auf Anilin bei 130° bildet eine braune dickflüssige Masse, welche nach einiger Zeit erstarrt. Durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren erhält man es in weissen Krystallen von der Zusammensetzung $CH_2OH—CO.NH_6C_6H_5$. Es krystallisirt beim langsamen Abkühlen seiner conc. wässerigen Lösung in langen prismatischen büschelförmig gruppirten Nadeln. Bei der freiwilligen Verdunstung der wässerigen Lösung erhält man ziemlich grosse Prismen, welche dem klinorhombischen Systeme angehören; die Nadeln schmelzen bei 108°, die Prismen bei 92°. Das Glykolphenylamin löst sich in seinem gleichen Gewichte Wasser bei 100° und in 17,5 Thln. Wasser von 20°; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc.; es löst Silberoxyd auf und wird von Kali unter Entwickelung von Anilin und Bildung von Glykolat zersetzt. (C. r. **86**. 1332.)

C. Clewing, Ueber *Verbindungen der Pyrotraubensäure mit den Sulphiten der Alkalien und alkalischen Erden*. Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt:

$C_3H_4O_3.HSO_3Na$
$C_3H_4O_3.HSO_3K$
$C_3H_3NaO_3.HSO_3Na.H_2O$
$2[C_3H_3NaO_3.HSO_3Na].3H_2O$
$C_3H_3KO_3.HSO_3K.H_2O$
$2\left[\begin{matrix}C_3H_3O_3\\SO_3H\end{matrix}\right>Ca].3H_2O$

$C_6H_6O_6Ca + 4\left(\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\right>Ca).24H_2O.$
$\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix}\right>Ca + 4\left(\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\right>Ca).15H_2O.$
$2\left(\begin{matrix}C_3H_3O_3\\SO_3H\end{matrix}\right>Sr).5N_2O$
$\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\right>Ba.$

Alle diese Salze sind ziemlich beständig, wohl charakterisirt und in ihrem Verhalten sehr ähnlich, wie auch ihre Constitution als eine fast gleiche sofort ins Auge fällt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **17**. 241.)

Ed. Landrin, Ueber die *ammoniakalischen Citrate*. Bekanntlich sind die meisten Metalloxyde und Citrate in dem Ammoniumcitrat löslich. Vf. hat durch die vorliegende

Untersuchung die Frage zu entscheiden versucht, ob das Ammoniumsalz hierbei blos als Lösungsmittel wirkt oder sich direct mit den Oxyden verbindet. Versetzt man eine gesättigte Lösung von citronensaurem Ammonium mit pulverförmigem Kalke oder frisch gefälltem kohlensauren Kalke, so verdrängt der Kalk das Ammoniak und verbindet sich mit der Citronensäure; die Flüssigkeit, Anfangs trübe, klärt sich beim Sieden auf. Lässt man abkühlen, so trübt sie sich von Neuem und ein reichlicher weisser Niederschlag entsteht. Die Analyse zeigt, dass dieser Niederschlag dreibasischer citronensaurer Kalk ist, während die Flüssigkeit citronens. Ammonium und darin eine gewisse Menge citronens. Kalk enthält. Concentrirt man die klare Flüssigkeit abermals, so scheidet sich eine neue Menge von Citrat ab und in der Lösung bleibt nur das Ammoniumsalz, welches zuletzt krystallisirt. Das citronensaure Calcium, für sich in Wasser unlöslich, ist also löslich in citronens. Ammonium. Die Versuche mit Baryt und Strontian ergaben das nämliche Resultat, und es war niemals möglich, ein Salz zu erhalten, welches zugleich eine der genannten Basen und Ammoniak enthielt. Die Citrate des Bariums und Strontiums sind in Ammoniumcitrat noch löslicher als das des Calciums. Magnesia verhält sich anders. Diese Base deplacirt das Ammoniak in der Kälte ebenfalls, aber die erkaltete Lösung scheidet nichts ab. Concentrirt man dieselbe durch Verdunsten über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so bilden sich kleine Krystalle, welche sich zusammenhäufen und eine dicke Kruste bilden. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,MgO + 2HO$. Dieses Salz ist in Wasser löslich, sehr wenig löslich in Alkohol und besitzt nicht den bitteren Geschmack der Magnesiasalze. Der Luft ausgesetzt erleidet es keine Veränderung. Nach der Formel entspricht es dem gewöhnlichen Diammoniumcitrat, in welchem das eine Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Magnesia ersetzt ist. Vf. nennt es deshalb *Diammoniummagnesiumcitrat*. Kocht man unter denselben Bedingungen eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Citronensäure mit gallertartiger Thonerde, so erhält man ein krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,Al_2O_3 + C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,HO$. Es ist also ein Doppelsalz, entstanden durch Verbindung von Diammoniumaluminiumcitrat mit gewöhnlichem Ammoniumcitrat. Das frisch gefällte Eisensesquioxyd giebt eine analoge Reaction, wobei ein Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,Fe_2O_3 + C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,HO + 6HO$ entsteht. Hiernach geben also Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd, abweichend vom Kalk, bestimmte Doppelverbindungen mit der Citronensäure und dem Ammoniak, und hierauf beruht die bekannte Trennungsmethode der Phosphorsäure von Eisen und Thonerde. Durch Fortsetzung dieser Versuche hat Verf. noch folgende Doppelsalze dargestellt: Diammoniummangancitrat, $C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,MnO$, Diammoniumnickelcitrat, $C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,NiO + 4HO$, Diammoniumcobaltcitrat, $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O,CoO + 4HO$, u. Diammoniumkupfercitrat, $C_{12}H_5O_{11},2NH_4O,CuO + HO$. (C. r. 36. 1336.)

Joh. Wislicenus, Ueber *Vinyläthyläther*. Chloracetal (aus Dichloräther durch Einwirkung von Natriumäthylat dargestellt) wird bei gewöhnlicher Temperatur von Natrium nicht wesentlich angegriffen; erst wenn das Metall geschmolzen ist, beginnt die Reaction, welche indess durch constantes Erhitzen unterstützt werden muss. Das hierbei entstehende Product ist Vinyläthyläther, $CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$. Derselbe ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Aethyläther, Aethylen und Allylverbindungen erinnerndem Geruche, leicht mit stark leuchtender Flamme brennend, wenig in Wasser löslich; Sdp. bei 35,5°, spec. Gew. 0,7625 bei 14,5°; (Diäthyläther: Sdp. 34°; spec. Gew. 0,7210) verbindet sich direct mit Chlor zu Dichloräther, dessen Identität mit dem von Liebben durch Chlorirung des Diäthyläthers erhaltenen durch directe Vergleichung sowie durch seine Ueberführung in Chloracetal nachgewiesen wurde. Das entsprechende Additionsproduct mit Brom ist der Dibromäther. Beide Reactionen werden durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$CH_2 : CH.O.C_2H_5 + Cl_2 = CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5.$$
$$CH_2 : CH.O.C_2H_5 + Br_2 = CH_2Br.CHBr.O.C_2H_5$$

Der Dibromäther geht mit Natriumäthylat in Bromacetal über:

$$CH_2Br.CHBr.O.C_2H_5 + NaO.C_2H_5 = NaBr + CH_2Br.CH(O.C_2H_5)_2.$$

Letzteres ist ohne Zweifel mit dem von Pinner aus Acetal und Brom direct dargestellten identisch. Mit Jod giebt der Vinyläthyläther kein entsprechendes Additionsproduct; es tritt vielmehr unter beträchtlicher Verdickung der Flüssigkeit eine Polymerisation ein, und verhältnissmässig sehr geringe Mengen Jod genügen zur Hervorbringung dieser Wirkung (1 Mol. Jod auf 700 Mol. des Aethers). Das Jod bleibt aber mit der organischen Substanz verbunden. Durch Kochen mit Kali lässt es sich beseitigen und das daraus resultirende jodfreie zähe Product erwies sich bei der Analyse als ein Gemenge verschiedener Substanzen und war nicht von allen Bereitungen völlig identisch; doch ergab die Analyse immer einen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in gleichem Verhältnisse, aber in etwas geringerer Menge als im Vinyläthyläther. Aus den Analysen dreier Präparate lassen sich die Formeln a. $C_{28}H_{56}O_8$, b. $C_{16}H_{32}O_5$ und c. $C_{36}H_{72}O_{10}$ aufstellen, welche man, um sie mit dem Vinyläther

zu vergleichen, folgendermaassen schreiben kann: a. $7.C_4H_8O_4 + O$, b. $4.C_4H_8O + O$ und c. $9.C_4H_8O + O$. Es liegt also nicht ein einfach polymerisirter Vinyläther vor, sondern wenigstens theilweise Verbindungen solcher Polymeren mit Sauerstoff. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt erst bei der Behandlung der jodhaltigen Masse mit Alkalilauge. Vf. sucht den Vorgang dadurch zu erklären, dass er zuerst die Entstehung eines Vinyläthyldijodäthers, $CH_2J.CHJ.O.C_2H_5$, annimmt; dieser verbinde sich dann zunächst mit 1 Mol. jodfreiem Aether, $CH_2:CH.O.C_2H_5$, unter Lösung der Doppelverbindung etwa zu

$$\begin{matrix} CH_2J \\ O.C_2H_5 \end{matrix} > CH-CH < \begin{matrix} CH_2J \\ O.C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad OC_2H_5.CHJ.CH_2-CH_2.CHJ.OC_2H_5$$

$$\text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2J \\ OC_2H_5 \end{matrix} > CH-CH_2.CHJ.OC_2H_5.$$

Diese Wirkung wiederhole sich dann unter stetem Zuwachse neuer Moleküle Vinyläthyläther, bis schliesslich einmal die Jodatome sich ganz lösen und Körper der allgemeinen Formel $-C_2H_3.OC_2H_5-(C_2H_3.OC_2H_5)_x-OC_2H_5.H_3C_2-$ entstehen, worauf die Jodatome an anderen Vinyläthermolekülen die gleiche Reihe von Umsetzungen hervorrufen. Zuletzt, wenn kein unveränderter Vinyläthyläther mehr zugegen ist, bleiben die Jodatome verbunden und das Endproduct wäre dann ein Gemisch grösserer Mengen jodfreier und einer kleineren Menge jodhaltiger Körper, von welchen die letzteren allein beim Kochen mit Alkalien unter Abscheidung des Jodes in Oxyde übergehen. Doch scheint auch noch eine weitere Veranlassung der Sauerstoffzufuhr in der Einwirkung der Alkalien auf das rohe Product zu liegen. Vf. gedenkt das Studium der Polymerisation des Aethers durch Jod weiter fortzusetzen. — Mit Schwefelsäure spaltet sich der Vinyläthyläther glatt in Aldehyd und Monoäthylsulphat, welch letzteres beim Destilliren mit kohlens. Kalium in Aethylalkohol übergeht:

$$C_2H_5.O.CH : CH_2 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + O.CH.CH_3.$$

Diese Zersetzung steht in vollem Einklange mit den Beobachtungen Eltekoff's (1877. 387. 1878. 19), welcher Isocrotyläther durch wässerige Schwefelsäure in Weingeist und Isobutylaldehyd spaltete und den aus einem Bromamylen mit Natriumäthylat dargestellten Aether, $C_5H_9.O.C_2H_5$, in Aethylalkohol und einen Pentylaldehyd von etwa 85° Siedepunkt zersetzte. Ausser dem Vinyläthyläther entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf Chloracetal noch einige Nebenproducte, nämlich Aethenyltriäthylat, Natriumäthylat und Chlornatrium. Der Gesammtvorgang ist folgender: Zuerst wird das Chloracetal von dem geschmolzenen Natrium angegriffen, welches nicht nur das Chlornatrium, sondern gleichzeitig noch eine Oxäthylgruppe herausnimmt. In Folge dessen treten die beiden Kohlenstoffatome des Aethenyls mit einander in doppelte Bindung und bilden Vinyl, an welchem die zweite Oxäthylgruppe angelagert bleibt:

$$CH_2Cl.CH.OC_2H_5.OC_2H_5 + Na_2 = NaCl + NaOC_2H_5 + CH_2 : CH.OC_2H_5.$$

Das hierbei entstandene Natriumäthylat wirkt aber auf eine andere Menge Chloracetal ein unter Bildung von Chlornatrium und Aethenyltriäthylat (Liebig, Ann. Chem. **146**. 200; C.-Bl. 1868. 365), wodurch sich die Menge des Kochsalzes vermehrt und die des Natriumäthylates vermindert. (Ann. Chem. **192**. 106.)

Hanriot, Ueber das *Trimethylglyceramin*. Das Glycerin muss als dreiatomiger Alkohol Basen geben, welche mit den Oxyäthylenbasen von Wurtz vergleichbar sind. Ammoniak giebt mit den Glycerinverbindungen nur unkrystallisirbare unbestimmte Körper. Es erschien nicht unwahrscheinlich, dass das Trimethylamin günstigere Resultate liefern würde. Es wurden im Wasserbade Monochlorhydrin und Trimethylamin erhitzt, dann unter Zusatz von Wasser das überschüssige Trimethylamin verjagt, bis aller Geruch darnach verschwunden war und die rückständige Flüssigkeit mit einer conc. Lösung von Platinchlorid versetzt. Am anderen Tage hatten sich reichliche Mengen von Ammoniumplatinchlorid ausgeschieden, welches durch Zersetzung eines Theiles der Base während des Eindampfens entstanden war. Die Flüssigkeit wurde hierauf rasch concentrirt und bildete nach dem Abkühlen ein krystallinisches Magma, welches das Trimethylglyceramoniumplatinchlorid ist. Die Mutterlaugen enthalten einen unkrystallisirbaren Körper, der durch Alkohol gefällt werden kann und nach der Analyse als das Chloroplatinat des Monomethylglyceramins anzusehen ist. Das Magma gab, nachdem es abgepresst und durch Krystallisation gereinigt war, orangerothe, anscheinend quadratische Tafeln, welche aber ihrem optischen Verhalten nach dem orthorhombischen Systeme angehören. Dieselben verwittern im trocknen Vacuum unter Verlust von Chlorwasserstoff, lösen sich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser und sind unlöslich in Alkohol. Die Analyse ergab die Formel $[C_3H_7O_3(CH_3)_3N.Cl]_2PtCl_4$. Mit Schwefelwasserstoff behandelt hinterlässt die wässerige Lösung des Chloroplatinates eine farblose Flüssigkeit, welche im Vacuum eingedampft das Chlorhydrat der Base als eine syrupförmige Flüssigkeit giebt. Dieses Chlorhydrat, mit feuchtem Silberoxyde behandelt, giebt die freie Base. (C. r. **86**. 1335.)

B. Rathke, Ueber *geschwefeltes Dicyandiamin*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 962.)

Beilstein und **Kurbatow**, *Einwirkung von Ammoniumsulphid auf das symmetrische*

Dichlornitrobenzol, $C_6H_3Cl_2NO_2$. Hierbei entsteht Dichloranilin und Dichlorazoxybenzid, $(C_6H_3Cl_2N)_2O$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 988.)

B. H. Paul und **C. T. Kingzett**, Ueber die *Tannine*. (J. Chem. Soc. **33**. 217; C.-Bl. 1878. 169.)

Osc. Landgrebe, Ueber *Cyanguanidine*. 2. Mitth. (Vgl. 1870. 740): Verhalten des α- und β-Dicyantriphenylguanidins gegen salzs. Anilin, salzs. Toluidin und Alkalien; β-Dicyanditolylphenylguanidin, β-Dicyantritolylguanidin. (Ber. Chem. Ges. **11**. 973.)

Osc. Landgrebe, *Oxydation der Ditolylparabansäure*. Mit Kaliumpermanganat entsteht daraus eine zweibasische Säure von der Formel $N_2(CO)(C_2O_2)(C_6H_4.COOH)_2$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 978.)

W. Rudneff, Ueber die *Entstehungsreaction der Senföle bei Einwirkung von Jod auf aromatische zweifach substituirte Thioharnstoffe und auf die Akrylaminsalze der Alkylthiocarbaminsäuren*. Vf. hat sich überzeugt, dass ausser den Producten, deren Bildung bei Einwirkung von Jod auf Diphenylthioharnstoff und auf das Aethylaminsalz der Aethylthiocarbaminsäure Hofmann beobachtet hat, noch andere entstehen und dass deshalb die Gleichungen, durch welche der Letztere den Verlauf dieser Reactionen ausdrückt, der Wirklichkeit nicht vollkommen entsprechen. Es hat sich nämlich erwiesen, dass im ersten Falle ausser Phenylsenföl, jodwasserstoffs. Triphenylguanidin und Schwefel, deren Bildung Hofmann constatirt hat, noch jodwasserstoffsaures Anilin folgender Gleichung gemäss entsteht:

$$CS(NHC_6H_5)_2 + HJ = CSNC_6H_5 + C_6H_5NH_2.HJ$$

und deshalb die Entstehungsreaction des Senföles durch nachstehende Gleichung auszudrücken ist:

$$3\,CS(NHC_6H_5)_2 + J_2 = 2\,CSNC_6H_5 + CN_2H_2(C_6H_5)_6HJ + C_6H_5NH_2.HJ + S.$$

Diese Vorstellungsweise des Reactionsverlaufes wird durch die Bestimmung der verbrauchten Menge Jod bestätigt. Es wurde nämlich statt 12,45 g Jod, welche die Theorie zu der durch die angeführte Gleichung ausgedrückten Umwandlung von 33,5 g Diphenylthioharnstoff verlangt, 12,04 g Jod verbraucht. Führt man die Reaction in weingeistiger Lösung aus, so ist die Ausbeute an Senföl wegen der Bildung von Nebenproducten nicht grösser als 16 p.c., während eine in Lösung in Benzol veranstaltete Reaction mehr als 60 p. c. Senföl giebt.

Ferner giebt Vf. an, dass bei Einwirkung von Jod auf das Aethylaminsalz der Aethylthiocarbaminsäure Aethylsenföl, jodwasserstoffsaures Aethylamin, S, CS_2 und Diäthylthioharnstoff entstehen und dass die von Hofmann gegebene Gleichung:

$$CS(NH.C_2H_5)(SNH_3.C_2H_5) + J_2 = CSNC_2H_5 + C_2H_5NH_2.HJ + HJ + S$$

nur die erste Reactionsphase ausdrückt. Der bei der Reaction frei werdende Jodwasserstoff giebt nämlich mit überschüssigem thiocarbamins. Salze CS_2:

$$CS(NHC_2H_5)(SNH_3C_2H_5) + HJ = CS(NHC_2H_5)SH + C_2H_5NH_2.HJ\,CS(NHC_2H_5)SH + HJ = CS_2 + C_2H_5NH_2.HJ;$$

während Diäthylthioharnstoff folgender Gleichung gemäss entsteht:

$$CS(NHC_2H_5)SNH_2C_2H_5) + J_2 = CS(NHC_2H_5)_2 + 2\,HJ + S.$$

Der ganze Verlauf der Reaction, welche mit trocknem krystallinischen Aethylaminsalze der Aethylthiocarbaminsäure in einer Lösung in absolutem Alkohol ausgeführt wurde, ist, wie nach der verbrauchten Menge Jod geschlossen werden kann, durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$5\,CS(NH.C_2H_5)(SNH_3.C_2H_5) + 3J_2 = 2\,CSNC_2H_5 + 2\,CS_2 + 6\,C_2H_5NH_2.HJ + CS(NHC_2H_5)_2 + 3S.$$

Zur Umwandlung von 19,48 g des Salzes wurden nämlich 17,5 g Jod, statt der theoretisch erforderlichen 17,9 g verwendet.

Bei Einwirkung von Jod auf eine siedende alkoholische Lösung von Diäthylthioharnstoff werden die Elemente des Schwefelwasserstoffes unter Schwefelabscheidung eliminirt, die Reaction verläuft jedoch alsdann in einer anderen Richtung, als beim Diphenylthioharnstoff: es wird nämlich als Endproduct kein Senföl erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 987.)

B. Rathke, Ueber *Phenylsulphocarbaminsäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 958.)

E. v. Sommaruga, Ueber die *Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin*. Nachdem der Vf. in einer früheren Abhandlung (1877.311) nachgewiesen hat, dass durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Druck aus dem Isatin gleichzeitig drei Körper entstehen, deren Bildungen die Gleichungen

I. $C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2\,NH_3 = C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2\,H_2O$ und

II. $4\,C_{16}H_{10}N_2O_4 + 7\,NH_3 = C_{16}H_{14}N_6O_2 + 3\,C_{16}H_{11}N_3O_2 + 7\,H_2O$

ausdrücken, wird in der jetzigen Mittheilung auf Grund quantitativ angestellter Versuche die Richtigkeit d eser Gleichungen, insbesondere die der zweiten dargethan, und nach den für eine Reihe von Derivaten dieser drei Substanzen ermittelten Formeln derselben eine Moleculargrösse, wie sie eben durch Formeln mit 16 Atomen Kohlenstoff bedingt ist, zuer-

kannt. Da diese Thatsache mit der vielfach vertretenen Ansicht, das Isatin sei $C_8H_5NO_2$, nach der Meinung des Vf's. nicht in einfachen Zusammenhang zu bringen ist, so behält sich derselbe vor, nach Beschaffung grösserer Mengen von den neu entdeckten Verbindungen, sowie auf Grund durch theoretische Betrachtungen in Aussicht gestellter neuer Wege zu einer möglichen Synthese des Isatins, die Moleculargrösse des Isatins und damit die des Indigblaus zu ermitteln. (Wien. Anz. 1878. 94.)

G. Bruylants, Untersuchungen über das *Baldrianöl*. (J. Pharm. Chim. [4] **27**. 349; C.-Bl. 1878. 40.)

E. Schunck u. **H. Römer**, Ueber *Metabenzdioxyanthrachinon und Anthraflavinsäure aus Metaoxybenzoësäure*. Die Vff. geben nähere Mittheilungen über das bereits früher (1877. 566) angekündigte Dioxyanthrachinon und die Anthraflavinsäure, sowie über das Verhalten des Metabenzdioxyanthrachinons gegen Essigsäureanhydrid. (Ber. Chem. Ges. II. 969.)

W. H. Perkin, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak auf Anthrapurpurin*. (Journ. Chem. Soc. **33**. 216; C.-Bl. 1878. 341.)

C. Liebermann und **O. Hörmann**, Ueber das *Glykosid der Gelbbeeren* u. den *Rhamnodulcit*. (Ber. Chem. Ges. II. 952.)

Tanret, Ueber das *Pelletierin*, ein *Alkaloid aus der Granatrinde*. Die Granatrinde ist bekanntlich in frischem Zustande ein kräftiges Mittel gegen den Bandwurm, während sie nach längerem Aufbewahren ihre Wirkung theilweise oder ganz verliert. Die natürliche Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens kann darin gesucht werden, dass das active Princip der Rinde leicht veränderlich ist; aber die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen haben noch nicht zur Auffindung eines solchen Körpers geführt. Dem Vf. ist es gelungen, aus der Drogue ein flüchtiges Alkaloid zu extrahiren, welches er zu Ehren Pelletier's mit obigem Namen bezeichnet. Zur Darstellung wird die Rinde gröblich gepulvert, mit ziemlich dicker Kalkmilch angerührt, mit Wasser ausgelaugt u. das wässerige Extract zu wiederholten Malen stark mit Chloroform geschüttelt. Die durch einen Scheidetrichter abgeschiedene Chloroformlösung wird mit so viel verdünnter Säure geschüttelt, dass die Reaction der wässerigen Lösung neutral oder nur schwach sauer ist. Man erhält hierdurch das Pelletierin als Sulphat, Chlorhydrat oder Nitrat etc., je nach der angewandten Säure und hat nur nöthig die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure einzutrocknen, um die Salze in krystallisirtem Zustande zu gewinnen. Zur Isolirung des Alkaloids zersetzt man die Salzlösung mit kohlensaurem Kali und schüttelt mit Aether oder besser mit Chloroform; die ätherische oder Chloroformlösung wird dann bei gelinder Wärme destillirt und hinterlässt das Alkali im Rückstande. 1 kg trockner Rinde gab nach diesem Verfahren 4 g krystallisirtes schwefelsaures Pelletierin. Dasselbe ist, wenn es durch Verdunsten seiner ätherischen oder Chloroformlösung im Vacuum erhalten wurde, ein farbloses Oel; hat man es durch Destillation an freier Luft dargestellt, so erscheint es gelb gefärbt. Es ist flüchtig, besitzt einen aromatischen Geruch und macht auf Papier Oelflecken, welche nach einiger Zeit an der Luft wieder verschwinden. Es siedet etwa bei 180, wobei es sich dunkler färbt, beginnt aber schon früher zu destilliren. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, besonders aber in Chloroform. Seine Reaction ist stark alkalisch. Es neutralisirt die Säuren und bildet damit Salze. Bringt man ihm einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab nahe, so giebt es dicke Nebel wie Ammoniak. Es fällt die Lösungen der Erd- und Alkalierdsalze nicht, wohl aber die der meisten schweren Metalle. Mit Blei-, Quecksilber-, Zink- u. Silbersalzen giebt es weisse Niederschläge. Die beiden letzteren lösen sich in überschüssigem Pelletierin wieder auf. Mit salpetersaurem Kobalt entsteht ein blauer Niederschlag, ebenso mit schwefels. Kupfer. Beide lösen sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht. Platinchlorid wird nicht gefällt, dagegen Palladium- und Goldchlorid. Das Pelletierin giebt ferner mit Tannin, Bromwasser, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid und Phosphormolybdänsäure Niederschläge. Das Sulphat, Chlorhydrat und Nitrat des Pelletierins sind krystallinisch und ausserordentlich hygroskopisch. Sie sind, wenn sie durch Eindunsten ihrer Lösungen im Vacuum erhalten wurden, farblos; hat man sie aber durch Verdampfen im Wasserbade dargestellt, so erscheinen sie gelb gefärbt und reagiren in Folge eines geringen Verlustes der Base schwach sauer. Diese Salze besitzen einen schwachen Geruch und einen bitteren aromatischen Geschmack. (C. r. **86**. 1270.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Arm. Gautier, Ueber den *„umgeschlagenen" Wein im südlichen Frankreich*. Vf. hat in den Jahren 1870 und 1875 zu wiederholten Malen die Krankheit des Weines beobachtet, die man mit dem obigen Namen belegt. Dieselbe giebt sich in folgender Weise kund. Der in den Fässern enthaltene Wein bewahrt anscheinend seine Güte, so lange er nicht mit der Luft in Berührung kommt. Zieht man ihn aber in Flaschen von weissem Glase ab, so bemerkt man darin einen weisslichen glänzenden Nebel, und lässt man ihn dann an offener Luft stehen, so wird die rothe Farbe rasch blasser, der Wein trübt sich, bedeckt sich mit

einem irisirenden Häutchen, der Farbstoff scheint sich rasch zu oxydiren, geht aus dem Roth in ein Blauviolet über und setzt sich schliesslich als brauner Niederschlag ab, während die Flüssigkeit gelblichbraun gefärbt erscheint und einen säuerlich bitteren Geschmack besitzt. Die Untersuchung ergab, dass der Alkoholgehalt sich nicht wesentlich vermindert hat, doch sind die übrigen Bestandtheile, namentlich der Gerbstoff, der Farbstoff und der Weinstein wesentlich verändert oder verschwunden. Nachdem sich Verf. überzeugt, dass der Weinstein vollständig verschwunden war, sättigte er 1 l des Weines bei 65—70° mit frisch gefälltem kohlens. Blei. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Phosphorsäure behandelt und zur Trockne gedampft. Das Destillat enthielt 2,04 g Essigsäure, während in den französischen Weinen die durch flüchtige Säuren bedingte Acidität nur zwischen 0,2 und 0,45 g per Liter, auf Essigsäure berechnet, variirt. Es hatte sich also bei Abschluss der Luft 1,5 g Essigsäure gebildet. Der unlösliche Theil der Bleisalze wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Thierkohle versetzt, zur Trockne gedampft und mit Alkohol aufgenommen; dieser hinterliess beim langsamen Verdunsten Krystalle, welche aus ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten zu Basen als Tartronsäure erkannt wurden. Die folgende Gleichung dürfte der Zersetzung, welche der Weinstein bei diesem Umschlagen des Weines erlitten hat, entsprechen:

$$\underset{\text{Saures weins. Kalium}}{2C_4H_5KO_6} = \underset{\text{Saures tartrons. Kalium}}{2C_3H_3KO_5} + \underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4O_2}$$

Durch weitere Untersuchung hat Vf. auch die Gegenwart einer beträchtlichen Menge Milchsäure nachweisen können. Dieselbe wurde bestimmt, indem man den Wein mit einem Ueberschusse von Salzsäure zur Trockne dampfte, den Rückstand mit Aether aufnahm und das Zinklactat krystallisiren liess. Man erhielt aus 1 l 1,006 g $(C_3H_5O_3)_2Zn\,3H_2O$. Balard hat schon vor längerer Zeit (1862. 944) die Existenz von Milchsäure in gewissen umgeschlagenen Weinen erwähnt, welche verschieden von den oben beschriebenen waren. In Folge dieser Beobachtung hat er dann Milchsäure auch in anscheinend gesunden Weinen nachweisen können; allein unter den Producten der reinen Traubenzuckergährung existirt die Milchs. nicht und da ihre Gegenwart hier mit dem Verschwinden des Weinsteines und dem Auftreten der Tartronsäure zusammenhängt, so könnte man vielleicht annehmen, dass beide durch denselben Vorgang aus der Weinsäure entstehen:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{3C_4H_6O_6} = \underset{\text{Tartronsäure}}{3C_3H_4O_5} + \underset{\text{Milchsäure.}}{C_3H_6O_3}$$

Buttersäure und Glykolsäure konnten in dem umgeschlagenen Weine nicht angetroffen werden. — Was den Parasiten betrifft, welcher diese tiefgehende Veränderung des Weines bedingt, so besitzt derselbe die grösste Aehnlichkeit mit dem von Pasteur in seinen Etudes sur le vin 2. éd. 1878 Tafel X als „filaments de la tourne" beschriebenen. Die Prüfung des Absatzes in den Flaschen zeigte eine grosse Menge dünner biegsamer gebogener Fäden von verschiedener Länge und etwas mehr als $^1/_{1000}$ mm Durchmesser. Ausser diesen Fäden finden sich noch andere, aber in weit geringerer Menge beigemischt, welche abwechselnd helle und dunkle Glieder haben; ferner zahlreiche Zellen von Weinhefe, fächerförmige Krystalle und niedergeschlagener Farbstoff. — Diese Krankheit ist eine der schwersten, von der die französischen Weine befallen werden, und zwar sowohl in Bezug auf die Ausbreitung, welche sie in regenreichen Jahren annimmt, als auch durch die Schwierigkeit, mit der man sie im Anfange erkennt. Sobald sie in der vollen Entwickelung ist, lässt sie sich nicht mehr beseitigen. Alle Mittel haben sich bis jetzt erfolglos erwiesen. Diese Krankheit ist aber nicht mit der von Balard (a. a. O.) beschriebenen identisch, deren Ferment aus kleinen geraden, dem Milchsäurefermente ähnlichen Fäden besteht. (C. r. **86**. 1338.)

J. W. Gunning, Experimentaluntersuchung über *Anaërobiose bei den Fäulnissbakterien.* (J. prakt. Chem. [N. F.] **17**. 266.)

H. Weiske und **Th. Mehlis**, Ueber das *Verhalten der Rohfaser im Verdauungsapparate der Gänse.* (Landw. Vers.-St. **21**. 411.)

E. Wolff, W. Funke und **O. Kellner**, Untersuchungen über die *Zusammensetzung u. Verdaulichkeit der sorgfältig getrockneten und der auf dem Felde in Dürrheu umgewandelten Luzerne.* (Landw. Vers.-St. **21**. 425.)

F. Nobbe und **H. Hänlein**, Ueber die *Wirkung des Lavendel- und Krauseminsöles, sowie des Benzins auf das Pflanzenleben.* (Landw. Vers.-St. **21**. 437.)

H. Werner, Ueber *amylalkoholhaltiges Chloroform.* (Arch. Pharm. [3] **12**. 481.)

7. Analytische Chemie.

Schlagdenhauffen, Ueber die *Empfindlichkeit der Magnesiareactionen*. Allgemein wird das ammoniakalische Natriumphosphat als das beste Reagens zur Bestimmung der Magnesia in conc. Flüssigkeiten angegeben, über die Grenze der Empfindlichkeit desselben in verdünnten Lösungen aber finden sich keine Angaben in der Literatur. Vf. hat gefunden, dass eine 0,5procentige Lösung von Natriumphosphat mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt in einer 0,2 proc. Lösung von Magnesiumsulphat Anfangs eine Trübung hervorbringt, aber dann einen krystallinischen Niederschlag erzeugt. Wenn die Sulphatlösung nur 0,1 p. c. enthält, so entsteht ebenfalls ein krystallinischer Niederschlag, ja selbst dann noch, wenn die Magnesialösung 10 Mal verdünnter genommen wird. Handelt es sich darum, die Magnesia von Kalk, Baryt oder Strontian zu trennen, so muss man bekanntlich zuerst diese Basen abscheiden; doch ist diese Operation unnöthig, wenn man sich als Fällungsmittel des Natrium- oder Kaliumhypojodites oder besser noch einer Lösung von Jodjodkalium, welche mit kaustischem Kali versetzt ist, bedient. Um das alkalische Hypojodit darzustellen, löst man Jod in 2 procent. Kali- oder Natronlauge. Sobald die Lösung schön goldgelb erscheint, setzt man sie der Magnesialösung zu. Enthält letztere 0,2 p. c. Magnesiumsulphat oder -chlorid, so entsteht unmittelbar ein reichlicher braunrother Niederschlag. Verdünnt man die Magnesialösung successive mit ihrem 5-, 10-, 15- und 20fachen Volumen Wasser, so entstehen immer schwächere Niederschläge, und bei der letzten Grenze erhält man noch eine sehr deutlich wahrnehmbare röthliche Färbung. Mit einer Lösung, die 0,02 p. c. Magnesiumsulphat oder -chlorid enthält, ist der braune Niederschlag, welcher sofort entsteht, viel leichter und sicherer zu fassen als der sich langsam bildende krystallinische Niederschlag des Ammoniummagnesiumphosphates. Nach längerer Zeit verschwindet indess der braunrothe Niederschlag oder, wenn es sich um eine 0,01 procent. Lösung handelt, die röthliche Färbung wieder wegen der Alkalinität der Flüssigkeit. Trotzdem aber ist das Hypojodit ein ausgezeichnetes Reagens für Magnesiasalze, weil es gestattet, diese Base schneller und sicherer nachzuweisen, als dies mit dem ammoniakalischen Natriumphosphate möglich ist. Eine Lösung von Jodjodkalium, mit kaustischem Kali versetzt, kann denselben charakteristischen braunen Niederschlag hervorbringen; aber man muss in diesem Falle das Alkali sehr vorsichtig zusetzen, weil sonst der Niederschlag leicht wieder verschwindet. Die Gegenwart von Kalk, Baryt und Strontian stören bei dieser Reaction nicht. Man erhielt mit 1 ccm einer 0,05 procent. Chlormagnesiumlösung, welche mit 4 ccm einer 0,02 proc. Lösung von Barium-, Strontium- oder Calciumchlorid versetzt war, den charakteristischen Magnesianiederschlag sehr deutlich. Ueber die Natur dieses Niederschlages wird Vf. noch weitere Versuche anstellen. (J. Pharm. Chim. [4] **27**. 375.)

Untersuchungen über das Anthraflavon u. die Anthraxanthinsäure,

von

A. Rosenstiehl.

(Fortsetzung).

Isopurpurin. — Dieser Farbstoff begleitet das Alizarin in den Producten der Industrie, welche unter dem Namen künstliches Alizarin für Roth bekannt sind. Er wurde durch Auerbach entdeckt, welcher zu seiner Darstellung Barytwasser empfiehlt; das Barytsalz löst sich und dadurch lässt sich das Isopurpurin von dem Alizarin, welches im unlöslichen Rückstande bleibt, trennen. Durch Einwirkung einer verdünnten Säure auf die Barytlösung wird dann das Isopurpurin wieder abgeschieden; nach mehrfacher Wiederholung dieser Operationen krystallisirt man schliesslich aus Alkohol um. Auf diese Weise war das Präparat dargestellt worden, welches Verf. im Jahre 1874 mit seinem Oxyanthraflavon verglichen hat. Er fand damals zwischen beiden Körpern solche Verschiedenheiten, dass er sie für nicht identisch erklärte.

Als er aber solches nach der Methode von Auerbach dargestelltes Isopurpurin näher untersuchte, konnte er darin leicht die Gegenwart von beinahe 15 p. c. Alizarin

nachweisen. Er unternahm deshalb ein genaueres Studium der Einwirkung des Barytwassers auf das künstliche Alizarin für Roth, und als er die Trennung Schritt für Schritt durch wiederholte Färbeversuche controlirte, ergab sich, dass ein Theil des Alizarins immer in den löslichen Theil mit übergeht, sei es, dass es sich darin wirklich löst, sei es, dass es in Folge äusserst grosser Vertheilung durch die Filter geht; und ferner, dass der unlösliche Theil immer ein Gemenge von Alizarin und Isopurpurin enthält, in dem der Barytlack des letzteren sich durch siedendes Wasser aggregirt, um selbst unlöslich zu werden. Zersetzt man diesen Rückstand durch eine Säure und bildet aus dem ausgeschiedenen Farbstoffe einen neuen Lack, so löst siedendes Wasser neue Theile daraus auf, welche wiederum ein Gemenge sind, und auch der neue Rückstand enthält noch beide Farbstoffe.

Vf. fand in dem Benzin ein Mittel, um die Trennung viel vollständiger zu bewirken, da dasselbe das Alizarin löst und von dem Isopurpurin nur Spuren aufnimmt. Allein die geringe Löslichkeit des Alizarins in Benzin macht das Verfahren sehr langwierig. Folgendes ist das Beispiel einer Operation: Es wurde Isopurpurin nach dem Barytverfahren dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Menge betrug 145 g, diese wurden in 3 l siedenden Benzins vertheilt; beim Abkühlen der Lösung schieden sich feine leichte Nadeln von fast reinem Alizarin aus und durch Abkühlung erhielt man noch eine neue Menge davon. Nach 18 successiven Behandlungen schien das Alizarin eliminirt zu sein: die letzten Portionen des Benzins setzten beim Abkühlen nichts mehr ab. Doch erhielt man beim Abdampfen noch einen festen Rückstand. Um die Reinigung mit einem Male zu vollenden, wurde der unlösliche Theil mit 15 l siedenden Benzins behandelt, welches beim Abdampfen noch 3,3 g einer Substanz hinterliess, die sich beim Färben wie ein Gemenge von Alizarin und Isopurpurin verhielt. Weitere Extractionen wurden nunmehr unterlassen und das Resultat war folgendes:

Menge der durch 18 Extractionen à 3 l Benzin erhaltenen Substanz (fast reines Alizarin)	17,4 g
Menge der durch die letzten 15 l erhaltenen Substanz (Gemenge)	3,3 g
Unlöslicher Antheil (Isopurpurin)	119 g
Verlust	5,3 g
	145 g

Die 119 g wurden darauf durch 12 l siedenden Alkohols von 94 p. c. gereinigt. Sie lösten sich darin 71 g auf, wovon sich 20 g beim Abkühlen wieder abschieden. 1 l siedender Alkohol löst demnach in runder Zahl 6 g Isopurpurin, von denen sich 1,67 g beim Abkühlen abscheiden und 4,33 g darin gelöst bleiben.

Ein vergleichender Färbeversuch, ausgeführt einerseits mit dem krystallisirten Theile und andererseits mit dem in der Mutterlauge gebliebenen Rückstande, zeigte, dass der Alkohol eine Substanz eliminirt, welche die Beizen wie das Flavopurpurin färbt, nämlich mit Roth, welches mehr Orange ist als das des Oxyanthraflavons. Durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol konnte man das Product allmälig reinigen und es trat ein Moment ein, wo beim Färben die zwei Farbstoffe, das Isopurpurin und das Oxyanthraflavon, dieselben Nuancen gaben. In diesem Zustande ist leicht zu erkennen, dass beide identisch sind. Denn sie zeigen beide genau die Reactionen, welche oben für das eine angegeben worden sind. Als charakteristisch bezeichnet Verf.: 1. ihre fast absolute Unlöslichkeit in Benzin; 2. ihr Verhalten zu den Alkalien und besonders die Eigenschaften des Barytlackes; 3. die durch Färben erhaltenen Nuancen, welche gegen die Einwirkung oxydirender Agentien den gleichen Widerstand zeigen.

Um die Vergleichung zu vervollständigen, wurden die Triacetylderivate dargestellt, indem man jedes dieser Purpurine 10 Stdn. lang mit 10 Thln. Essigsäure-

anhydrid auf 170° erhitzte. Dieses Derivat krystallisirt aus dem letzteren Mittel in blassgelben Schüppchen, welche bei 220° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten nicht mehr krystallisirt, sondern zu einer durchsichtigen Masse erstarrt. Das Isopurpurin und das Oxyanthraflavon verhielten sich bei dieser Reaction völlig gleich und es konnte zwischen den Acetylderivaten auch nicht der geringste Unterschied aufgefunden werden.

Da Vf. noch eine grössere Menge Isopurpurin besass, so war es möglich, noch mehrere reducirende Agentien darauf einwirken zu lassen. Alle Versuche, dasselbe in das Isomere des Alizarins, von dem es abstammt, zurück zu verwandeln, blieben fruchtlos. Es wurden nur Producte erhalten, deren alkalische Lösungen sich an der Luft wieder in Isopurpurin umwandelten. In dieser Beziehung verhielt es sich ganz wie das Oxyanthraflavon.

Obwohl diese Versuche ein negatives Resultat ergaben, verdienen sie doch beschrieben zu werden.

1. *Reduction durch Phosphor in alkalischer Lösung.* Das Isopurpurin wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und damit bei Gegenwart von etwas Phosphor in einem mit Gasentwickelung versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Bald wurde die violete Lösung braun; sobald die Reaction vollendet ist, beginnt sich Phosphorwasserstoff zu entwickeln.

Die Flüssigkeit wurde darauf in eine kalte Lösung von Chlorbarium gegossen. Unter diesen Bedingungen ist die Verbindung des α-Anthraflavons löslich. In der That blieb auch der grösste Theil der Substanz in Lösung; aber allmälig schied sich in Berührung mit der Luft ein Niederschlag von violettem Isopurpurin-Barytlack aus, welcher bald den ganzen Farbstoff aus der Lösung eliminirte, so dass diese farblos wurde. Das Reductionsproduct ist so unbeständig, dass es sich beim Zusatz einer Säure während der Manipulationen in Isopurpurin verwandelt. Es ist also nicht α-Anthraflavon, sondern ein einfaches Additionsproduct.

2. *Reduction durch Phosphor bei Gegenwart von Jodwasserstoff.* Vf. hat dieses Verfahren ehemals benutzt, um das Purpuroxanthin zu reduciren, welches dadurch in Anthracenhydrür und in einige intermediäre Producte umgewandelt wurde. Diese sehr energische Methode erschien geeignet, das Isopurpurin in Dioxyanthrachinon umzuwandeln. Man erhitzte 20 g Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,7, 5 g Isopurpurin und 1 g weissen Phosphor in einem langhalsigen Ballon im Wasserbade. Die Farbe der Substanz wurde dunkler, zuletzt oliven. Ein Tropfen davon in eine überschüssige Alkalilösung gebracht, färbt sich nicht violet sondern braun. Die Operation, welche nicht 10 Minuten gedauert hatte, wurde angehalten und das Product in Wasser gebracht. Ein Niederschlag entstand; nach dem Waschen war derselbe vollständig löslich in kaltem Barytwasser. Diese braune Lösung färbte sich an der Luft langsam violet und alle Substanz schied sich als Isopurpurin-Barytlack aus. Die Anwendung der Jodwasserstoffsäure hat also zu keinem anderen Resultate geführt als die des Alkalis. Der Versuch wurde noch einmal ausgeführt und 30 Minuten lang fortgesetzt. Dies Mal schien es, als sei die Reduction weiter fortgeschritten; das Barytwasser gab eine schwarzgelbe Lösung, welche sich an der Luft orange färbte. Um die Bildung des α-Anthraflavons zu constatiren, wurde das Ganze (5 g Substanz) in Barytwasser gelöst und mehrere Tage ein kohlensäurefreier Luftstrom hindurchgeleitet. Es war hiernach nichts in Lösung geblieben; Alles hatte sich in Isopurpurin-Barytlack umgewandelt.

3. Ein Versuch mit *Natriumamalgam* ergab dasselbe Resultat wie Phosphor und Kalilösung.

4. Es wurde auch versucht, dem Additionsproducte 1 Mol. Wasser zu entziehen, um Dioxyanthrachinon zu erhalten:

$$C_{14}H_8(H_2)O_5 - H_2O = C_{14}H_8O_4.$$

Zu diesem Zwecke wurde das durch Jodwasserstoff erhaltene Reductionsproduct mit 20 Thln. Schwefelsäure auf 150° erhitzt. In 30 Minuten verlor die Substanz die Eigenschaft, sich in alkalischer Lauge zu lösen. Es bildete sich ein grünlicher Niederschlag, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des Isopurpurins und Anthraflavons unlöslich war. Die Aenderung war daher eine tiefgreifende; es scheint sich dabei ein Körper von weit höherem Moleculargewichte gebildet zu haben, vielleicht durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer Moleküle des Additionsproductes.

5. *Reduction durch Schwefelnatrium und Kupfer.* Man brachte in eine Röhre aus Stahl folgendes Gemenge: 2,5 g Isopurpurin, 25 ccm Schwefelnatrium (1 l = $^4/_{10}$ Aeq.) und 10 g Kupferdrehspäne. Dasselbe wurde unter Druck 4 Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen entwich eine geringe Menge Gas, welches nach Schwefelwasserstoff roch; die Flüssigkeit brauste noch mit Säuren. Der Inhalt der Röhre war gelborange und nach dem Verdünnen besass er eine schön grüne Fluorescenz. Durch Säuren wurden daraus gelbe Flocken abgeschieden, welche die Beizen nicht färbten. Diese Substanz besitzt keine Eigenschaften des Anthraflavons. Sie ist aber auch nicht Anthrachinon, denn sie löst sich in kaustischem Natron und Baryt. Sie färbt diese Lösungsmittel wenig und scheidet sich als Oel aus ihrer alkoholischen Lösung ab. Hier scheint die Reaction ihr Ende erreicht zu

haben. Ungeachtet des Interesses, welches diese Reaction darbietet, war es doch unmöglich, sie genauer zu studiren, weil eine solche Untersuchung zu weit abgeführt hätte.

Absorptionsspektrum. — Da keine chemische Reaction einen Unterschied zwischen dem α-Oxyanthraflavon und dem Isopurpurin ergeben hatte, wurden die Absorptionsspectren der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung verglichen. Man löste 1 g Substanz in der gleichen Menge Natron und verdünnte mit Wasser auf 50 ccm. Um das Absorptionsspektrum unter günstigen Umständen zu beobachten, richtete Vf. den Versuch in einer ihm von Duboscq empfohlenen Weise ein, welche gestattet, mit einem Blicke die Veränderungen zu überschauen, welche das Spektrum erleidet, wenn die Flüssigkeitsschicht in continuirlicher Weise geändert wird. Duboscq hatte ihm zu diesem Zwecke einen besonderen Trog construirt. Derselbe hat parallele Facetten und kann leicht in einen Trog mit dreieckigen Querschnitten umgewandelt werden, was dadurch geschieht, dass man ein massives Glasprima einsenkt. Füllt man den Trog, so nimmt die Flüssigkeit die Form eines Prismas an, welches bei einem Versuche eine Höhe von 28 mm und an der Basis eine Breite von 8 mm hatte. Die Dimensionen des Glasprismas waren so, dass man seine Stellung im Troge nach Gefallen so verändern konnte, dass seine Kante horizontal oder vertikal war. Im ersteren Falle erhält man eine Flüssigkeitsschicht, deren Dicke von oben nach unten zunimmt und zwar von 0 bis 8 mm; im zweiten Falle hat man eine Schicht, welche in der Höhe gleiche Dicke besitzt, im Spalte des Spektroskopes also gleichmässig erscheint; verschiebt man aber den Trog in horizontaler Richtung, so lässt sich leicht innerhalb der oben genannten Grenzen die Dicke variiren.

Verf. giebt die Abbildung eines Spektrums, welches nach der ersten Beobachtungsmethode erhalten wurde. Der unterste Theil des horizontalen Absorptionsspektrums, welcher einer Dicke von 8 mm Flüssigkeit entspricht, zeigte das Roth vollständig von A bis etwas über C; dann folgte ein breiter Absorptionsstreifen in Orange, Gelb und Grün bis E. Hierauf war das Spektrum, wenn auch schwächer, sichtbar bis G und hörte dort auf. Bei einer geringeren Dicke der Absorptionsflüssigkeit blieb die Breite des im Roth sichtbaren Theiles unverändert, dagegen trat bei etwa 5—6 mm Dicke das Gelb auf und der hintere Theil des Spektrums wurde schon etwas vor E sichtbar, blieb es auch noch über G hinaus. In der Mitte der Figur bei 4 mm Dicke der Absorptionsschicht wird der gelbe Streifen um G schon sehr deutlich und nimmt allmälig nach oben hin zu, je mehr die Dicke der absorbirenden Schicht abnimmt.

Man sieht hieraus, wie sehr das Absorptionsspektrum von der Dicke der absorbirenden Schicht oder, was dasselbe ist, von der Concentration der Flüssigkeit abhängt, wenn man sich zu den Versuchen eines Troges mit parallelen Facetten bedient. Bei dieser Disposition kann man auch sehr gut beobachten, wie die Helligkeit der Farben mit der Dicke der Schicht allmälig abnimmt und in kaum wahrnehmbarer Weise in Schwarz übergeht.

Vergleicht man in dieser Weise die Absorptionsspectren der beiden genannten Farbstoffe, so zeigt sich auch hier absolut keine Differenz.

Das Gesammtergebniss der Vergleichung des α-Anthraflavons mit dem Isopurpurin besteht also darin, dass sowohl die physikalischen als die chemischen Eigenschaften beider völlig gleich sind und dass man deshalb beide als identisch zu betrachten hat.

II. *Vergleichung des β-Anthraflavons und der Anthraxanthinsäure.*

Darstellung des β-Anthraflavons. Durch Schmelzen mit Alkalien kann das Anthraflavon nicht vollständig in einen Farbstoff umgewandelt werden. Ein gewisser Theil, ungefähr $^2/_3$ der Masse, entzieht sich der Oxydation. Erneutes Schmelzen mit kaustischem Kali ist ohne Wirkung. Entfernt man den entstandenen Farbstoff

durch gallertartige Thonerde, so isolirt man das β-Anthraflavon, welches in dem Alkohol gelöst bleibt und daraus krystallisirt erhalten werden kann.

Uebrigens kann man auch das rohe Anthraflavon zur Abscheidung der β-Verbindung in verschiedener Weise behandeln. Man kann dasselbe durch Benzin erschöpfen, welches das α-Anthraflavon löst; man kann Barytwasser anwenden, welches in der Kälte mit demselben Körper einen löslichen Lack bildet; man kann ferner das Gemenge der beiden Anthraflavone in alkoholischer Lösung mit gallertartiger Thonerde versetzen, welche ohne Einwirkung auf die β-Verbindung ist und dieselbe in Lösung lässt, während sich das α-Anthraflavon damit verbindet. Diese letztere Methode liefert indess am wenigsten befriedigende Resultate, da ein Theil der α-Verbindung in Lösung bleibt.

Das β-Anthraflavon krystallisirt mit grosser Leichtigkeit aus alkoholischer Lösung und kann dadurch leicht rein erhalten werden. Die Analyse des so gereinigten Productes ergab fast genau die Zusammensetzung des Alizarins, $C_{14}H_8O_4$. Die Eigenschaften dieses Körpers fallen mit denen der Anthraxanthinsäure zusammen, wie sich weiter unten ergeben wird.

Anthraxanthinsäure. Ulrich und v. Perger haben diesen Namen einem secundären Producte der Alizarinfarbenfabrication ertheilt. Wie bereits oben erwähnt, haben sie dem Vf. eine Quantität dieses Körpers behufs vergleichender Versuche u. und damit zugleich eine Beschreibung ihrer eigenen Versuche übersandt. Das Wesentliche hiervon ist bereits früher publicirt worden und Vf. beschränkt sich deshalb nur auf diejenigen Angaben, welche noch nicht bekannt zu sein scheinen, nämlich auf die Zusammensetzung der Silber- und Bariumsalze. Das erstere enthält 48,09 p. c. Silber (ber. 47,57); das Bariumsalz ergab 62,42 und 62,18 $BaSO_4$ (ber. für $C_{14}H_6BaO_4$ 62,13 p. c.). Die genannten Chemiker sehen den Körper als verschieden von der Anthraflavinsäure an, obgleich beide verschiedene Analogien zeigen. Sie gründen ihre Meinung auf die Thatsache, dass sie ihn durch Schmelzen mit Alkalien nicht in ein Isomeres des Purpurins umwandeln konnten.

Vf. gewann die Anthraxanthinsäure aus dem mehrmals umkrystallisirten Barytsalze durch Zusatz einer Säure und reinigte dieselbe vollständig durch wiederholte Krystallisation. In diesem Zustande gleicht sie dem β-Anthraflavon so vollständig, dass eine Unterscheidung beider ganz unmöglich ist. Sie geht in der That bei +200° bei Gegenwart eines Alkalis in ein Isomeres des Purpurins über.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sollen in Folgendem die Eigenschaften des β-Anthraflavons und die der Anthraxanthinsäure zugleich beschrieben werden, wobei zu erwähnen ist, dass meist die betreffenden Versuche mit beiden Körpern gleichzeitig gemacht worden sind, um möglichst genau zu erkennen, ob eine Differenz vorliegt oder nicht.

Eigenschaften der Anthraxanthinsäure und des β-Anthraflavons. Aus Alkohol krystallisirt bilden beide Körper Nadeln, welche unter dem Mikroskope dasselbe Aussehen zeigen; es sind rectanguläre Prismen von lebhaft gelber bis oranger Färbung, je nachdem sie dünner oder dicker sind. Diese Krystalle sind wasserfrei. Sie sind in Wasser und Benzin unlöslich, in Essigsäure schwer löslich, in Alkohol u. Schwefelsäure löslich. Die Löslichkeit in Alkohol wurde genauer bestimmt, um einen etwaigen geringen Unterschied zu finden.

		β-Anthraflavon	Anthraxanthinsäure
1000 Thle. Alkohol von 95 p. c. lösen		bei 10° 1,11	1,07
„	„	bei — 1,25	1,30
„	„	bei 17° 1,48	1,29
„	„	bei — 1,50	1,32.

Mit kaustischen Alkalien werden in Wasser lösliche orangerothe Verbindungen erhalten. Das Natriumsalz derselben ist besonders bemerkenswerth durch die Leich-

tigkeit, mit welcher es in Folge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser krystallisirt. Diese Eigenschaft unterscheidet die Körper sehr scharf von ihren Isomeren, Isoanthraflavinsäure und α-Anthraflavon, deren entsprechende Verbindungen wenig löslich und schwer krystallisirbar sind.

Wegen dieses Verhaltens erschien das Salz dem Vf. zur Bestimmung des Moleculargewichtes geeignet. 2,5 g der Natriumverbindung beider Körper wurden in Wasser gelöst und mit Essigsäure behandelt. Das Dioxyanthrachinon, welches in Wasser unlöslich ist, wurde auf einem tarirten Filter gesammelt; nach dem Trocknen erhielt man 1,6 g Anthraxanthinsäure und 1,55 g Anthraflavon. Die Rechnung für das Moleculargewicht 374 ergiebt 1,6 g und führt zu der Formel $C_{14}H_6Na_2O_4.5H_2O$. Bei 120° verliert dieses Salz 4 Mol. Wasser; das fünfte trennt sich langsam bei 250°. Das Trocknen erfolgt im Vacuum.

Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in siedendem Wasser u. scheidet sich daraus beim Abkühlen in Form kleiner rother Krystallkörner ab. Durch die Kohlensäure der Luft wird es rasch zersetzt, aber beim Sieden tritt die umgekehrte Reaction ein: beide Körper zersetzen den kohlensauren Baryt. Sie verbinden sich nicht mit Aluminiumhydrat und färben gebeizte Stoffe nicht. Um die Acetylderivate darzustellen, wurden 2 g von jeder Verbindung in geschlossenen Röhren mit 20 g Essigsäureanhydrid auf 270° 10 Stdn. lang erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte der Inhalt beider Röhren das gleiche Ansehen. Er bestand aus schönen Prismen u. einer geringen Menge einer schwach orangegelben Flüssigkeit. Das Gewicht dieser Krystalle betrug für das Anthraxanthinsäurederivat 2,35 g u. für das des β-Anthraflavons 2,40 g. Der Schmelzp. beider betrug 228°. Schunck und Roemer fanden für die Diacetylanthraflavinsäure 227°, Perkin giebt 228—229° an.

Kaustische Alkalien sind auf beide Körper bei 135° ohne Einwirkung, während ihre Isomeren, die Isoanthraflavinsäure und das Anthraflavon sich dabei in Isopurpurin umwandeln. Bei 200° dagegen werden beide angegriffen. Allein bei dieser hohen Temperatur ist die Verdampfung der alkalischen Flüssigkeit zu rasch und die Concentration vermehrt sich beständig. Nun hat der Versuch gezeigt, dass für die Oxydation eines Dioxyanthrachinons eine gewisse Menge Wasser (2 Thle. Kali für 1 Thl. Wasser) nothwendig ist; diese Lösung siedet bei 135°. Um sie daher auf 200° zu erhitzen, muss man in geschlossenen Gefässen und in einer Stahlröhre arbeiten. Vf. behandelte 5 g β-Anthraflavon (oder Anthraxanthinsäure) mit 50 g kaustischem Kali und 25 g Wasser und erhitzte 4 Stunden lang auf 200°. Die Farbe der Lösung war nachher braun; sie wurde mit Säure gesättigt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol erschöpft und mit basischem Aluminiumsulphat digerirt. Hierbei entstand ein braunroth gefärbter Lack, welchen man von dem nicht veränderten β-Anthraflavon durch Waschen mit Alkohol trennte. Er wurde dann durch eine Säure zersetzt.

Die Resultate dieses quantitativen Versuches waren folgende:

Angewandte Menge des rohen Farbstoffes	2,55 g
Unveränderter Theil	1,00 g
Verlust	1,45 g
	5 g

Der Verlust wird durch die Bildung von in Wasser löslichen Producten und in Alkohol unlöslichen Substanzen bewirkt. Die Producte von mehreren Versuchen dieser Art wurden vereinigt und in den Barytlack umgewandelt, dieser dann mit siedendem Wasser, worin er unlöslich ist, erschöpft und dadurch nur eine wenig braune Substanz und etwas β-Anthraflavon (oder Anthraxanthinsäure) ausgezogen. Der aus dem Barytlacke wieder abgeschiedene Farbstoff wurde aus Alkohol bis zu dem Momente umkrystallisirt, wo die Mutterlauge und die daraus gewonnenen Krystalle das gleiche Färberesultat ergaben. Auf diese Weise dargestellt bilden das β-Oxyanthraflavon und das Oxyanthraxanthin ein fast rothes Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt so hoch liegt, dass er in einem Bade beinahe siedender Schwefelsäure nicht bestimmt werden konnte. Beide sind in Alkohol, Essigsäure und concentrirter

Schwefelsäure löslich, in siedendem Wasser kaum löslich. Die Lösung bleibt gelb (die der Isomeren färbt sich roth). Die Farbe der alkalischen Lösung zeigt die gleichen Unterschiede: sie ist roth im conc. Zustande und wird mehr und mehr gelb, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Diese Lösung entfärbt sich an der Luft allmälig. Ihr Absorptionsspektrum, in derselben Weise wie das des Isopurpurins bestimmt, ist charakteristisch. Mit einer Lösung, welche 1 cg in 50 ccm enthält, zeigt sich bei einer Dicke der Schicht von 8 mm nur das Roth von A — C, alles Uebrige ist dunkel. Wenn die Dicke der Schicht abnimmt, so erscheint zuerst bei D eine schwache Linie, welche allmälig breiter wird, und ausserdem ein breiter heller Streifen zwischen E und F. Vermindert sich die Dicke der Schicht noch mehr, so sieht man nur noch auf beiden Seiten von D einen mehr oder weniger breiten Absorptionsstreifen und das Spektrum hört auf charakteristisch zu sein. Wodurch sich dieses Spektrum hauptsächlich von dem des Isopurpurins unterscheidet, ist der Umstand, dass bei gleicher Concentration u. bei gleicher Beleuchtung weniger blaue u. violette Strahlen sichtbar werden. Uebrigens sind die Spectren für das β-Anthraflavon und das Oxyanthraxanthin ganz gleich.

Die Barytlacke beider sind fast unlöslich in Wasser und unlöslich in Alaunwasser. Die Farbstoffe ertheilen Thonerdebeizen ein Roth, welches weniger violet als das des Isopurpurins ist. Eisenbeizen färben sich damit grauviolet. Diese Farben widerstehen vollständig der Einwirkung des siedenden Seifenwassers, ebenso wie einer alkoholischen Lösung von Eisencyanür. Mit reducirenden Agentien bei Gegenwart von kaustischem Natron behandelt, geben die Farbstoffe unbeständige Additionsproducte, welche an der Luft sich wieder oxydiren und in die ursprüngliche Substanz übergehen.

Wie sich hieraus ergiebt, sind die übereinstimmenden Merkmale des β-Anthraflavons und der Anthraxanthinsäure sehr zahlreich und es ist nicht gelungen, eine Reaction zu finden, welche beide als verschieden erscheinen lassen, wenn es nicht etwa die geringen Unterschiede in der Löslichkeit in Alkohol sind. Aber man weiss, dass die Löslichkeitsverhältnisse durch sehr geringe Beimengungen fremder Körper bedingt werden und nicht gerade geeignet sind, um Unterscheidungen darauf zu gründen. Beim gegenwärtigen Stande der Sache ist man deshalb nicht berechtigt, die Anthraxanthinsäure als einen von dem β-Anthraflavon verschiedenen Körper aufzufassen. Schliesslich fasst Vf. die Resultate dieser Untersuchung folgendermaassen zusammen.

III. *Zusammenstellung der Resultate und Schlussfolgerungen.*

1. Das Anthraflavon ist ein Gemenge von zwei Isomeren des Alizarins; einem jeden derselben entspricht ein Isomeres des Purpurins.

2. Das erste Isomere, das α-Anthraflavon, ist in dieser Abhandlung nicht genauer untersucht; es wurde nur das Trioxyanthrachinon studirt, welches davon derivirt und welches man mit dem aus dem Anthracen erhaltenen Isopurpurin identificiren konnte.

3. Das zweite Isomere, das β-Anthraflavon, wurde als identisch mit der Anthraflavinsäure von Schunck und Roemer erkannt und mit der Anthraxanthinsäure von Ulrich und v. Perger verglichen. Die beiden letzteren Körper sind secundäre Producte von der Alizarinfabrication, also Derivate des Anthracens. Da die Benennung *Säure*, weil es sich um Oxyanthrachinone handelt, ungeeignet ist, so behält Vf. für diesen Körper den Namen Anthraflavon bei.

4. Das β-Oxyanthraflavon, das Oxyanthraxanthin und das Flavopurpurin sind identisch; Vf. bezeichnet diese Körper mit dem Namen Flavopurpurin.

5. Da die Isoanthraflavinsäure verschieden von dem α-Anthraflavon ist u. sich wie dieses nach Schunck und Roemer in Isopurpurin umwandelt, so folgt, dass zwei Dioxyanthrachinone, in der gleichen Weise oxydirt, dasselbe Trioxyanthrachinon

geben können. Dieser Fall steht nicht vereinzelt da, weil das Purpurin, der Typus dieser Classe von Körpern, durch Oxydation von drei Isomeren: Purpuroxanthin, Alizarin und Chinizarin erhalten werden kann.

6. Die zehn Körper, welche durch diese Untersuchung berührt worden sind, reduciren sich demnach auf fünf:

1. *α-Anthraflavon* (von Schunck und Roemer auch Metabenzdioxyanthrachinon genannt);

2. *Isoanthraflavinsäure*;

3. Diese beiden Körper entsprechen dem *Isopurpurin* (von Perkin, Schunck und Roemer auch Anthrapurpurin genannt);

4. *β-Anthraflavon* (von Schunck und Roemer Anthraflavinsäure u. von Ulrich und v. Perger Anthraxanthinsäure genannt);

5. *Flavopurpurin*.

Von diesen fünf Körpern wurden vier als Abkömmlinge des Anthracens erhalten, nämlich die secundären Producte von der Alizarinfabrication; vier sind Abkömmlinge der Oxybenzoësäure. Die folgende Zusammenstellung zeigt ihren Ursprung.

Abkömmling der Oxybenzoësäure:	α-Anthraflavon
Abkömmling des Anthracens:	Isoanthraflavins.
Abkömmlinge von beiden:	Isopurpurin β-Anthraflavon Flavopurpurin.

Ausgehend von der Oxybenzoësäure erhält man daher Körper, welche sich andererseits auch von dem Anthracen ableiten. Dieser Umstand giebt den Schlüssel für die Constitution der letzteren. Denn die Derivate der Oxybenzoësäure müssen ihrer Entstehung zufolge die Hydroxylgruppe auf zwei C_6H_4-Gruppen, deren Existenz in dem Anthracen nachgewiesen ist, vertheilt haben:

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{2[C_6H_4(HO)CHO_2]} = 2\,H_2O + \underset{\beta\text{- und }\alpha\text{-Anthraflavon.}}{C_6H_3(HO)(C_2O_2)C_6H_3(HO)}.$$

Für die direct aus dem Anthracen dargestellten Derivate ist die Vertheilung der Hydroxyle unbekannt; letztere können in einer Gruppe enthalten sein, wie es für das Alizarin, Purpurin, Chinizarin und Purpuroxanthin nachgewiesen ist. Die Identification der Derivate des Anthracens mit denen der Oxybenzoësäure löste diese Frage in bestimmter Weise. Der verschiedenen Vertheilung der Hydroxyle entspricht auch eine verschiedene Wirkung der reducirenden Agentien. Das Isopurpurin und das Flavopurpurin enthalten die Hydroxyle in den zwei C_6H_4-Gruppen vertheilt; durch Reductionsmittel können sie unter Entziehung von Sauerstoff nicht in Dioxyanthrachinon umgewandelt werden; sie fixiren im Gegentheile Wasserstoff, um damit sehr unbeständige Additionsproducte zu geben, während das Purpurin und das Anthragallol (Seuberlich, Ber. Chem. Ges. 10. 39), deren drei Hydroxyle in derselben C_6H_4-Gruppe enthalten sind, sich ganz anders verhalten. Das erstere wird zu Purpuroxanthin reducirt und das letztere giebt unter gleichen Umständen Alizarin. Es ist wichtig zu bemerken, dass dieses Verhalten, welches sehr wohl für die eigentlichen Anthrachinone allgemein sein könnte, einem der von dem Vf. neuerlich studirten Derivate derselben nicht zukommt, nämlich dem Pseudopurpurin, welches Purpurocarbonsäure, $C_{12}H_4(HO)_3(COHO)(C_2O_2)$, ist; obgleich die drei Hydroxyle in derselben Gruppe C_6H_4 enthalten sind, wird dieser Körper durch Reductionsmittel doch nicht in ein Derivat des Dioxyanthrachinons, sondern nur in ein wasserstoffreicheres Product umgewandelt, welches an der Luft wieder in Pseudopurpurin übergeht. Hier hat die Einführung der Gruppe COHO in das Molekül die Stabilität der dreifach hydroxylirten Gruppe erhöht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 400. 434.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 33. **Chemisches** 14. August 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemät. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Einladung zur 51. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte in Cassel. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Warburg, Ueber das *Gleichgewicht eines Systems ausgedehnter Moleküle und die Theorie der elastischen Nachwirkung.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 4. 232.)

O. E. Meyer, Ueber die *elastische Nachwirkung.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] 4. 249.)

Fr. Exner, Ueber die *Elektrolyse des Wassers.* In dieser Abhandlung wird eine Reihe bisher wenig erörterter Fragen über die Natur des elektrolytischen Processes behandelt und gezeigt, dass jeder Elektrolyt, der einen Theil eines Stromkreises bildet, zerlegt wird, sobald in letzterem irgend eine, wenn auch noch so geringe elektromotorische Kraft thätig ist; ferner wird durch einen Versuch mit oxydirbaren Elektroden in angesäuertem Wasser der Nachweis geliefert, dass chemische u. elektrische Kräfte sich direct summiren können zum Zwecke der Zersetzung des Wassers. Dabei ergiebt sich auch eine von der bisherigen sehr abweichende Anschauung über die Natur der galvanischen Polarisation und eine Erklärung des Umstandes, dass dieselbe an oxydirbaren Elektroden stets geringer ist, als an solchen aus Platin, sowie der Unpolarisirbarkeit der Zinkelektroden in Zinkvitriollösung. Durch die hier gegebene Theorie der Polarisation findet die Erscheinung der sog. elektrolytischen Convection gleichfalls ihre Erklärung. (Wien. Anz. 1878. 95.)

2. Allgemeine Chemie.

L. Troost, Ueber die *Dampfdichten.* 1. *Essigsäure und Untersalpetersäure.* Als Cahours seine ersten Versuche über die Veränderung der Dampfdichte der Essigsäure und ihrer Homologen bekannt machte, nahm man an, dass die Dämpfe dieser Körper in der Nähe des Siedepunktes dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze nicht gehorchen. Seitdem hat man gefunden, dass dieses Factum ein allgemeines ist. Man weiss jetzt, dass auch die Kohlensäure, die schweflige Säure u. das Cyan sich gerade so wie die Essigsäure verhalten. In der That, wenn man die Dichte der Kohlensäure unter höherem Drucke und bei Temperaturen unter 0 bestimmt, so findet man, dass dieselbe in dem Maasse geringer wird, je höher die Temperatur und je geringer der Druck ist. Da diese Thatsache auch für die übrigen Gase gilt, so kann man von einer Proportionalität zwischen den Dampfdichten und den Aequivalentgewichten bei gleichem Volum nur dann reden, wenn die betreffenden Körper sich nach denselben Gesetzen ausdehnen, wie der Wasserstoff, von welchem man bei der Vergleichung ausgeht. Für die Kohlensäure insbesondere hat Regnault gezeigt, dass ihr Ausdehnungscoëfficient erst bei Temperaturen über 200° u. bei einem Drucke unter 760 mm gleich der des Wasserstoffes ist. Indem Vf. die von Regnault angewandte Untersuchungsmethode auch auf die Essigsäure anwandte, erhielt er bei 130° und niedrigerem Drucke folgende Resultate: Druck 59,7 mm, Dampfdichte 2,12 (ber. auf 4 Vol. 2,09); Druck 30,6 mm, Dampfdichte 2,10 (ber. ebenso). Für die Untersalpetersäure wurde bei 27° erhalten: Druck 35 mm, Dichte 1,6, und Druck 16 mm, Dichte 1,59 (ber. 1,59). Diese beiden Körper verhalten sich also wie die schweflige Säure, das Cyan etc.

2. *Schwefel.* Soret hat gezeigt, dass die Dichte des Ozons 1,5 Mal so gross als die des Sauerstoffes ist, ein Resultat, welches unabhängig von dem Drucke und auch unabhängig von der Temperatur ist, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen. Wenn die Dampfdichte des Schwefels bei niederem Drucke 6,6, also das Dreifache von der berechneten beträgt, so muss der Schwefel bei 440° mit dem Ozon und nicht mit der Kohlensäure verglichen werden; denn man weiss, dass der Schwefel bei hoher Temperatur allmälig die Dichte von 2,2 annimmt; bei dieser Temperatur, welche nahe bei 860° liegt, besitzt der Schwefeldampf auch die gleiche Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit wie der Wasserstoff. Vf. hat für den Schwefel bei 440° gefunden: Druck 104 mm. Dichte 6,7; Druck 60 mm, Dichte 6,8. Der Dampf des Schwefels würde sich also wie das Ozon verhalten, dessen Dichte unabhängig vom Drucke ist und dessen Umwandlung in Sauerstoff sich in dem Maasse mehr und mehr vollzieht, als die Temperatur zunimmt.

Chloralhydrat. Vf. hat die auf den physikalischen Zustand des Chloralhydratdampfes bezüglichen Experimente bei 78° wiederholt und dieselben Resultate erhalten, jedoch unter der stets eingehaltenen Bedingung, dass der Druck kaum die Hälfte der Maximalspannung überstieg, welche dem Chloralhydratdampfe bei dieser Temperatur entspricht. Wenn man bei einem Drucke arbeitet, der diese Grenze beträchtlich übersteigt, so werden die Erscheinungen verwickelt; eine Zersetzung tritt ein, das Oxalat wird an der Oberfläche sauer, es bildet sich Chlorcalcium und die Zersetzung wird bei längerer Dauer durch eine leicht wahrzunehmende Färbung des Salzes ersichtlich, namentlich wenn der Versuch bei 100° ausgeführt wird. Nichts Aehnliches zeigt sich dagegen, wenn man bei niedrigerem Drucke arbeitet. Selbstverständlich ist die Untersuchungsmethode des Vfs., welche ausschliesslich auf das hygrometrische Verhalten des Salzes gegründet ist, nicht anwendbar, sobald eine Zersetzung zwischen dem Oxalat und dem Chloral eintritt. Die neuen Versuche des Vfs. aber gestatten wie die alten die früheren Schlussfolgerungen aufrecht zu erhalten. Was die Dissociationsspannung des neutralen Kaliumoxalates bei 78° betrifft, so wurde sie wiederum von Neuem bestimmt und constant gleich 53 mm gefunden. (C. r. **86**. 1494.)

3. Anorganische Chemie.

Jeremin, *Verhalten von Ozon zu Oxalsäure.* Vf. hat gefunden, dass Ozon von einer wässerigen Oxalsäurelösung in beträchtlichem Maasse absorbirt wird und in gelöstem Zustande beliebig lange aufbewahrt werden kann. Nach seinen Beobachtungen eignet sich die frisch bereitete Lösung weniger zum Desinficiren, als die bereits einige Zeit gestandene. In Gasform soll Ozon sich besser bei Luftzutritt als im Dunkeln aufbewahren lassen. Alsdann hat Vf. aus pulverisirtem Bimsstein, Paraffin, Wachs und Colophonium einen Kitt bereitet, welcher vom Ozon nicht angegriffen wird und aus welchem Pfropfen, Hähne, Röhren und dergleichen Utensilien angefertigt werden können. Zum Arbeiten mit Substanzen, welche das Paraffin angreifen, empfiehlt er eine aus Glycerin u. Gelatine bereitete Composition. (Ber. Chem. Ges. **11**. 988.)

J. B. Hannay, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Schwefel.* Behandelt man Schwefelblumen mit Brom, so bleibt ein Theil des Schwefels ungelöst; dieser Rückstand besteht aus prismatischem Schwefel und beträgt etwa 0,08 p. c. Schwefelkohlenstoff lässt etwa 0,14 p. c. ungelöst. Stangenschwefel löst sich in Brom vollständig auf. Vf. prüfte den Dampf über einer Mischung, welche SBr enthielt, spectroskopisch und fand, dass derselbe bei 0° das charakteristische Spektrum des Bromdampfes giebt. Wird mehr Schwefel darin gelöst, so hörte bei einer Flüssigkeitsschicht von 0,5 m Dicke das Absorptionsspectrum auf sichtbar zu sein für S_2Br bei 42°, für S_5Br_2 bei 33°, für S_2Br bei 25°, für S_4Br_2 bei 13°, für SBr bei 3°. Die Flüssigkeit beginnt in grösseren Mengen bei 72° zu sieden und der Siedepunkt steigt fortwährend, so dass man auf diese Weise durch Fractionirung keine bestimmte Verbindung abscheiden kann. Es wurden ferner die spec. Gewichte verschiedener Mischungen bestimmt, wobei sich Folgendes ergab: S_2Br 2,293, S_2Br 2,625, SBr 2,628, SBr_2 2,820, SBr_3 2,880, SBr_4 2,937. Bei der Abkühlung in Kältemischungen ergab sich, dass die Lösungen ölig wurden, ohne zu erstarren, selbst nicht bei Temperaturen, bei denen das Brom fest wird. Wird eine geringe Menge Arsen in flüssigem SBr gelöst, und die Mischung auf —18° abgekühlt, so scheiden sich schöne dunkelrothe Krystalle von der Zusammensetzung $AsSBr,SBr_2$ ab. Vf. schliesst hieraus, dass sich Brom und Schwefel nicht in multiplen Verhältnissen verbinden, sondern in beliebigen Mengen mischen, sobald ein Körper vorhanden ist, mit welchem SBr_2 bei niedriger Temperatur eine moleculare Verbindung eingehen kann, diese auch erfolgt. Die Einwirkung von Brom auf Schwefel steigt in regelmässiger Weise bis SBr_2 und hält nicht bei mehr an; über SBr_2 existirt eine andere Curve bis SBr_4 und eine noch andere bis etwa; für die Existenz von S_2Br_2 spricht keine Thatsache. (Chem. N. **37**. 212.)

S. v. Wroblewski, Ueber die *Constante der Verbreitung der Kohlensäure im reinen Wasser.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 268.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe,** Ueber die *Einwirkung des Kupfer-Zink-Paares auf alkalische Oxysalze.* (J. Chem. Soc. **33**. 139; C.-Bl. 1878. 193.)

G. Brügelmann, *Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande.* Forts. von S. 95. Vf. spricht in dieser Fortsetzung zuerst über die Darstellung grösserer Strontian- und Barytkrystalle. Bei SrO und BaO sowohl wie auch beim CaO ist man nach seinen zahlreichen Versuchen an die Zersetzung einer nur kleinen Menge der entsprechenden salpetersauren Salze auf einmal gebunden, wenn man die unter obwaltenden Verhältnissen grösstmöglichen Krystalle erhalten will. Beim Kalke sind dies die bereits früher als passend zur Zersetzung im Porcellantiegel angegebenen Quantitäten, beim Strontian und Baryt beziehungsweise etwa 20 und 15 g, oder was genauer, weil die salpetersauren Salze je nach der Darstellung oft von verschiedenem Wassergehalte, von jedem der drei Salze solche Mengen, dass dieselben etwa 8 g Oxyd entsprechen. Auch Strontian und Baryt lassen sich in bedeckten Porcellantiegeln (z. B. Meissener Tiegeln von 6,5 cm Höhe und 8 cm Oeffnung), welche man bis fast an den Deckel in Coaksfeuer einsetzt, darstellen. Die auf diese Art erhaltenen Präparate, ebenso der Kalk, erweisen sich, abgesehen von der aus den Tiegeln stammenden geringen Menge von Kieselsäure, den im Porcellankolben gewonnenen allerdings nicht ganz gleichwerthig, so dass der früheren Angabe entsprechend die Anwendung der Kolben immer dann unvermeidlich ist, wenn man sich der absoluten Reinheit der Präparate möglichst nähern muss; auch lassen sich in einem Kolben die genannten Salzmengen weit öfter zersetzen und deshalb weit grössere Mengen der Oxyde darstellen als in einem Tiegel. Allein, wenn es sich hauptsächlich um die Beobachtung der Krystallform oder einiger anderen krystallographischen Eigenschaften, welche erst durch die Berührung der Krystalle mit den Feuergasen als chemischen Agentien zum Vorscheine kommen, handelt, sind Porcellantiegel die geeigneten Zersetzungsgefässe.* Die bei der Verarbeitung der vorerwähnten Salzmengen entstehenden Strontiankrystalle sind vielfach, besonders bei Beleuchtung durch das directe Sonnenlicht, schon mit blossem Auge deutlich wahrzunehmen. Die grössten solcher namentlich an der Oberfläche dünner Krusten beobachteten Exemplare hatten eine Kantenlänge von etwa 0,5 mm, wogegen beim Baryt zur Wahrnehmung der Krystalle das Mikroskop erforderlich ist; aber schon bei Anwendung von 25—50maliger Vergrösserung erscheint die ganze Masse durch und durch aus einzelnen schönen Würfeln aufgebaut. Denselben Anblick gewähren auch die in der beschriebenen Weise erhaltenen Kalk- und Strontianpräparate unter dem Mikroskope. Isomorphe Mischungen der Oxyde wurden verschiedene Mal durch gleichzeitige Zersetzung von je 4 g Oxyd entsprechenden Salzmengen in den schon erwähnten grössten Meissner Porcellantiegeln dargestellt. Die meisten der so erhaltenen vielfach gut ausgebildeten Krystalle waren nur mikroskopisch, während einzelne annähernd der Ausdehnung der grössten Strontiankrystalle gleich kamen. Hierauf folgen noch krystallographische Mittheilungen, auf welche zu verweisen ist. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 277.)

4. Organische Chemie.

Flawitzky, Ueber *Amylene*. Vf. hat aus Aethylamyloxyd, welches ihm $C_5H_{11}J$ von dem Drehungsvermögen + 0,6° geliefert hat, Amyljodür von dem Rotationsvermögen +0,07° dargestellt und dieses letztere in reines Isopropyläthylen übergeführt. Das so erhaltene Pentylen siedet bei 20,2 (749 mm), hat bei 0° das spec. Gew. 0,648 u. wird durch CrO_3 in Aceton, Essigsäure und eine kohlenstoffreichere, wahrscheinlich Isobuttersäure, übergeführt. Das diesem Amylen correspondirende Glykol siedet bei 200,5—201,5° und giebt unter dem Einflusse von $K_2Cr_2O_7$ und SO_4H_2 Aceton, Spuren eines Aldehyds und von den Säuren, hauptsächlich Isobuttersäure. Vf. hat ferner gefunden, dass verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. SO_4H_2 und 1 Thl. H_2O) sich als das beste Wasserentziehungsmittel aus den Glykolen erwiesen hat. Trimethyläthylen- und Isopropyläthylenglykole liefern beim Behandeln mit diesem Reagens dieselben Producte wie P_2O_5 und $ZnCl_2$, jedoch in weit grösserer Menge. (Ber. Chem. Ges. **11**. 992.)

G. Kressner, *Synthese der Brenzweinsäure* durch Vermittelung von α-Methylacetsuccinsäureester. Nachdem Conrad die Brenzweinsäure (Methylsuccinsäure) durch Spalten des β-Methylsuccinsäureesters mittels conc. Kalilauge dargestellt, war zu erwarten, dass dieselbe Säure auch erhalten werden könne, wenn man in Acetsuccinsäureester Natrium löst, den so gewonnenen Natracetsuccinsäureester mit Jodmethyl in α-Methylacetsuccinsäureester überführt und letzteren mit Alkalien spaltet. Vf. hat diese Versuche auf Veranlassung von Wislicenus mit positivem Resultate ausgeführt. Als Ausgangspunkt diente der von Conrad zuerst rein dargestellte Succinsäureester (1874. 392 und 532). Derselbe wurde, mit Benzol gemischt, mit Natrium versetzt. Wurde nun der noch heissen Natracetsuccinsäureesterlösung 1 Mol. Jodmethyl zugegeben, so entstand sofort unter Abscheidung von Jodnatrium

* Die Darstellung des Kalkes in Platingefässen über der Glühlampe ist nicht statthaft, weil das Platin durch den Kalk, obwohl dieser an sich ohne Einwirkung auf das Metall, dennoch in Folge der gleichzeitigen Gegenwart von unzersetztem salpetersauren Salze als Flussmittel angegriffen wird.

der α-Methylacetsuccinsäureester als fast farbloses Product, und dieser spaltete sich durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger conc. Kalilösung in Essigsäure und die erwartete α-Methylsuccinsäure. Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Barium- und Silbersalzes und der freien Säure $C_5H_4O_4$ ergeben ihre Identität mit der gewöhnlichen Brenzweinsäure. (Ann. Chem. **192**. 135.)

Fr. Hardtmuth, Ueber *α-β-Dimethylacetsuccinsäureester und symmetrische Dimethylsuccinsäure*. In β-Methylacetsuccinsäureester (Conrad) wurde unter Wasserstoffentwicklung 1 Atom Natrium gelöst und das Product mit Methyljodür versetzt, worauf sich unter Abscheidung von Jodkalium nach 2stündigem Kochen am Rückflusskühler Dimethylacetsuccinsäureester bildete, welcher seiner Entstehungsweise zufolge nur der α-β-Ester sein kann. Durch Einwirkung von conc. alkoholischer Kalilösung spaltete er sich unter starker Erwärmung in Essigsäure und symmetrische Dimethylsuccinsäure. Gleichzeitig war bei dieser Reaction aber auch Kohlensäure abgespalten worden, und deshalb musste sich aus dem entsprechenden Antheile des Esters eine Ketonsäure, die *Acetopentylsäure* gebildet haben. Vf. versuchte dieselbe zu isoliren, doch war die Menge zu gering, um bei der Analyse befriedigende Resultate zu erlangen. (Ann. Chem. **192**. 142.)

J. Wislicenus und **L. Limpach**, *Synthese der Glutarsäure und α-Methylglutarsäure mit Hülfe des Acetessigesters*. Die zuerst von Dittmar (1872. 374) bei der Reduction von Glutansäure mit Jodwasserstoff dargestellte Glutarsäure ist nach der von Lermontoff (Ann. Chem. **182**. 301) ausgeführten Synthese *Trimethendicarbonsäure*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO.OH\\CH_2.CO.OH\end{matrix}$. Die Vff. führten ihre Synthese aus, indem sie zuerst β-Jodpropionsäureester auf Natracetessigester einwirken liessen:

$$CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + J.CH_2.CH_2.CO.O.C_2H_5 = NaJ + CH_3.CO(CH.CH_2.CH_2.CO.O.C_2H_5).COOC_2H_5$$

und den dabei entstandenen *Acetglutarsäureester* durch alkoholisches Kali verseiften; die alkoholische Lösung wurde dann bis zur Entfernung des Alkohols eingedampft, in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Kupfersulphat versetzt, wobei sich ein grüner Niederschlag bildete, den man dann zur Abscheidung der Säure, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzte und die Lösung im Wasserbade eindampfte. Die Abscheidung der Säure aus dem durch Eindampfen vom Alkohol befreiten rohen Spaltungsgemische gelang ebenso gut durch Zersetzen mit Schwefelsäure. Ausschütteln mit Aether, Abdestilliren und Eindampfen im Oelbade. Die in beiden Fällen gewonnenen Krystallmassen wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_5H_8O_4$. Die Säure ist ihrem ganzen Verhalten nach identisch mit der aus Glutansäure durch Reduction mit Jodwasserstoff und der aus Trimethencyanür erhaltenen Glutarsäure oder (nach Markownikoff) „normalen Pyroweinsäure." — Ganz auf demselben Wege wurde unter Anwendung von Methylacetessigester (an Stelle des Acetessigesters) und β-Jodpropionsäureester zuerst der *α-Methylglutarsäureester* und aus diesem durch Spaltung mit alkoholischer Kalilösung die *α-Methylglutarsäure* gewonnen. (Ann. Chem. **192**. 128.)

A. Eltekoff, Ueber das *Verhalten der Haloidverbindungen der Olefine zu Basen und Bleioxyd*. Vf. hat neuere Untersuchungen über das Verhalten des Propylenchlorürs und Propylenbromürs angestellt, welche ältere Angaben von ihm (1873) berichtigen und deren Resultate er folgendermaassen zusammenfasst. Die Haloidverbindungen der Olefine werden unter dem Einflusse von Wasser u. Bleioxyd in Glykole umgewandelt, welche durch Wasserverlust in die zugehörigen Aldehyde und Ketone übergeführt werden. Die primären Glykole geben unter diesen Bedingungen Aldehyde, die primär-secundären, worauf schon Flawitzky hingewiesen hat, Aldehyde und Ketone. Vf. schlägt vor, diese Reaction bei der Bestimmung der Structur der Olefine zu verwerthen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 989.)

W. Rudneff, Vorläufige Mittheilung über *Trimethylcarbinamin*, $C(CH_3)_3NH_2$. Dasselbe wurde von Butlerow als ein Nebenproduct bei der Darstellung der Trimethylessigsäure erhalten. Vf. bestätigt Linnemann's Angaben bezüglich der Eigenschaften dieses Amins. Es siedet unter dem Drucke von 760 mm bei 45°; sein chlorwasserstoffsaures Salz, $C_4H_9NH_2HCl$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen Blättern; das Platinchlorid-Doppelsalz, $(C_4H_9NH_2.HCl)_2PtCl_4$, stellt ein gelbes krystallinisches Pulver vor. Mit CS_2 verbindet sich das Amin zu dem thiocarbaminsauren Salze, $CS(NHC_4H_9)(SNH_2C_4H_9)$, aus welchem mittels Quecksilberchlorid das tertiäre Butylsenföl, $C(CH_3)_3NCS$, dargestellt worden ist. Letzteres siedet bei 142°, schmilzt bei 10,5°, hat einen angenehmen aromatischen Geruch und giebt unter dem Einflusse von NH_3 und des Trimethylcarbinamins die correspondirenden, gut krystallisirenden Thioharnstoffe. Das Amin verbindet sich unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen direct mit dem tertiären Jodbutyl. (Ber. Chem. Ges **11**. 988.)

C. Friedel und **J. M. Crafts**, *Directe Fixation von Kohlensäure, schwefliger Säure und Phtalsäureanhydrid durch Benzol; Synthese der Benzoësäure und des Sulphophenylhydrürs (benzolschwefligе Säure)*. Die Vff. haben gezeigt, dass das Benzol bei Gegenwart von wasser-

freiem Chloraluminium fähig wird, Sauerstoff direct zu fixiren und damit Phenol zu geben und dass dasselbe in analoger Weise auf pulverförmigen Schwefel reagirt, indem es damit Phenylsulphhydrat, Phenylsulphid und Diphenylendisulphid giebt (S. 149 und 172). Sie haben in diesen Thatsachen, welche den über das Zinkäthyl und das Aluminiumäthyl bekannten analog sind, eine Bestätigung der Hypothese gefunden, die sie zur Erklärung der Einwirkung des Chloraluminiums bei den seit längerer Zeit studirten Reactionen aufgestellt haben. Die neuen Synthesen, welche der Gegenstand der vorliegenden Veröffentlichung sind, tragen denselben Charakter; sie haben wie die vorhergehenden ihre Analogien in den Reactionen des Natriumäthyls und des Zinkmethyls und erscheinen wenig verständlich, wenn man nicht annimmt, dass zunächst eine metallorganische Verbindung des Aluminiums durch die Einwirkung des Chloraluminiums auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe entsteht. — Wenn man einen Strom Kohlensäure, die durch Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure völlig getrocknet ist, in ein Gemenge von Benzol und Chloraluminium leitet, welches bis nahe zum Siedepunkte des ersteren erhitzt ist, so entweicht eine geringe Menge Chlorwasserstoff. Nach mehrtägiger Einwirkung unterbricht man die Operation und versetzt das Gemenge mit Wasser. Die obere Schicht wird decantirt und nachdem man die untere wässerige zur Entfernung noch etwa anhaftender Oeltropfen durch feuchtes Filtrirpapier filtrirt hat, setzt man ihr eine kleine Menge schwefliger Säure zu und schüttelt mit Aether. Der Aether hinterlässt nach dem Abdampfen eine krystallisirbare Säure, welche nichts Anderes als Benzoësäure ist, wie sich durch die Bestimmungen des Silbersalzes ergeben hat. Die Reaction ist daher nach der Gleichung

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5CO_2H$$

oder, wenn man die Intervention einer organometallischen Verbindung annimmt:

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + CO_2 = C_6H_5.CO_2.Al_2Cl_5,$$
$$C_6H_5.CO_2.Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5.CO_2H + Al_2Cl_5(OH)$$

von Statten gegangen. Die Reaction ist analog der Synthese des propionsauren Natriums nach Wanklyn, welcher Kohlensäure auf Natriumäthyl einwirken liess. Wie die Kohlens., so lässt sich auch die schweflige Säure, und zwar mit noch grösserer Energie direct mit dem Benzol verbinden, wenn man dasselbe mit Chloraluminium erwärmt. Es entwickelt sich dann eine reichliche Menge Chlorwasserstoff und man kann die Natur der Reaction leicht feststellen, wenn man letzteren absorbiren lässt und wägt. Sobald das Gewicht des entwickelten Chlorwasserstoffes mehr als die Hälfte von der dem Chloraluminium entsprechenden Menge beträgt, so unterbricht man die Reaction und giesst das Gemenge in kleinen Portionen in kaltes Wasser. Würde man die Reaction weiter treiben, so würde sich am Boden des Gefässes eine feste Masse eines Aluminiumsalzes absetzen, welche sich ohne Mitwirkung von Wärme schwer wieder lösen lässt; durch Erwärmen aber würde sich andererseits das entstandene Product wieder zersetzen. Die wässerige Flüssigkeit wird sorgfältig decantirt und durch feuchtes Papier filtrirt, um das Benzol und die öligen Substanzen, die dabei entstanden sein können, zu beseitigen. Hierauf setzt man Chlorwasserstoff hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine krystallinische Substanz, welche mitunter hellblau, mitunter auch gelblich oder bräunlich gefärbt und mit öligen Körpern gemischt ist. Diese Krystalle sind Sulphophenylhydrür oder benzolschweflige Säure, welche zuerst von Kalle (1862. 79) und später von Otto u. Ostropp (1867. 554) durch Einwirkung von Zinkäthyl oder Natriumamalgam auf Sulphobenzolchlorür dargestellt worden ist. Die krystallisirte Verbindung ergab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_6H_5.SO_2.H$ gut übereinstimmten. Sie ist wenig löslich in Wasser und lässt sich durch mässig concentrirte Salzsäure aus der Lösung ihrer Salze in Form von nadelförmigen Krystallen abscheiden; sie verändert sich leicht an der Luft und verwandelt sich durch Sauerstoffaufnahme in eine syrupartige Flüssigkeit, aus welcher sich über Schwefelsäure kleine Krystallnadeln abscheiden. Letztere sind nichts Anderes als Benzolsulphos., $C_6H_5.SO_3.H$, welche sich leicht durch Schmelzen mit Kali in Phenol umwandeln lässt. Die Reaction zwischen Benzol und schwefliger Säure entspricht daher der Gleichung

$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5.SO_2.H$$

oder unter Annahme einer metallorganischen Zwischenverbindung:

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + SO_2 = C_6H_5SO_2Al_2Cl_5$$
$$C_6H_5SO_2Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5SO_2H + Al_2Cl_5(OH).$$

Man kennt bereits eine Reaction, welche mit der hier beschriebenen in Parallele zu stellen ist, nämlich die, nach welcher Hobson Methyldithionsäure erhielt, indem er schweflige Säure auf Zinkmethyl einwirken liess (1858. 553):

$$Zn(CH_3)_2 + 2SO_2 = (CH_3SO_2)_2Zn.$$

Andere Anhydride zweibasischer Säuren werden sich ohne Zweifel ebenso verhalten u. eine Reihe von Säuren liefern, von denen einige bekannt und andere noch unbekannt sind. Die Vff. haben in der That bereits durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzol und Chloraluminium mit grösster Leichtigkeit β-Benzoylbenzoësäure dargestellt. Diese lässt

sich aus dem Reactionsgemische durch Salzsäure abscheiden und durch Aufnehmen mit Wasser in Form prismatischer dünner Krystallnadeln erhalten, welche unter 100° schmelzen und alle Eigenschaften der β- oder Orthobenzoylbenzoësäure besitzen, welche Zincke zugleich mit ihrem Isomeren durch Oxydation von Benzyltoluol erhielt. Die Gleichung ist folgende:

$$C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H.$$

Die hier beschriebene Art der Darstellung dieser Säure zeigt, das Zincke's Säure zur Reihe der Orthoderivate des Benzols gehört, weil sie aus Phtalsäure entsteht. Was die Anhydride der einbasischen Säuren betrifft, so konnten die Vff. constatiren, dass dieselben, wie sich nach den obigen Thatsachen erwarten liess, Ketone liefern; so z. B. erhält man aus Essigsäureanhydrid Methylbenzoylketon:

$$C_6H_6 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_3O_2H.$$

Die Vff. erblicken in diesen Resultaten nicht nur eine Methode zur Synthese neuer Verbindungen, sondern auch eine Bestätigung der Erklärung, die sie von der Einwirkung des Chloraluminiums auf Kohlenwasserstoffe gegeben haben. (C. r. **86**. 1368.)

R. v. Wagner, Zur *Geschichte der Rosolsäure und der Beziehungen dieser Säure zum Rosanilin*. (Schluss v. 1877. 659.) Aus den hierauf bezüglichen Arbeiten von E. Fischer u. O. Fischer, Dale und Schorlemmer, Zulkowsky, Liebermann und Schwarzer, Dechend und Wichelhaus, Hofmann und Geyger, Hemilian und Anderen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Aus dem Anilin und den verschiedenen Toluidinen entstehen isomere und homologe Rosaniline. Das einfachste Rosanilin (Pararosanilin), durch Oxydation eines Gemisches von Paratoluidin dargestellt, hat die Formel $C_{19}H_{17}N_3$. Das aus Orthotoluidin und Anilin entstehende Rosanilin, welches den Hauptbestandtheil des käuflichen Fuchsins ausmacht, ist das nächst höhere Homologe und scheint die von A. W. Hofmann aufgestellte Formel $C_{20}H_{19}N_3$ zu haben. Die fabrikmässige Bildung dieser beiden Rosaniline ist ebenso leicht zu interpretiren, als nach der früheren Anschauungsweise. Aus Paratoluidin und Anilin erfolgt die Entstehung des Rosanilins hauptsächlich in der Weise, dass die Methylgruppe von 1 Mol Toluidin unter der Einwirkung des Oxydationsagens in 2 Mol. Anilin eingreift:

$$C_6H_4(NH_2)CH_3 + 2C_6H_5(NH_2) + 3O = 3H_2O + C_{19}H_{17}N_3;$$

bei Anwendung von Orthotoluidin dagegen greift die Methylgruppe vorzugsweise in 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin ein und bildet auf diese Weise ein Rosanilin von der Formel $C_{20}H_{19}N_3$. 2. Das Triphenylmethan ist die Muttersubstanz der Rosanilingruppe, die Leukaniline sind Triamidoderivate des genannten Kohlenwasserstoffes oder seiner Homologen. 3. Die von Graebe und Caro aus dem Fuchsin erhaltene Rosolsäure von der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ lässt sich als die Trioxyverbindung des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{16}$ ansehen. 4. Die Bildung des Aurin nach Dale und Schorlemmer lässt sich einfach erklären, wenn man dem Aurin die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ statt $C_{20}H_{14}O_3$ beilegt und diesen Körper als Derivat des Triphenylmethans auffasst. Die Reaction ist in diesem Falle durch zwei Vorgänge erklärbar, nämlich a. entweder wirkt die durch das Zerfallen der Oxalsäure auftretende Kohlensäure, indem sie mit 3 Mol. Phenol und Wasserabscheidung nach der Gleichung:

$$CO_2 + 3C_6H_5(OH) = 2H_2O + C_{19}H_{14}O_3$$

sich vereinigt, oder b. es wirkt das Kohlenoxyd (nach dem Vorgange von C. Liebermann und F. Schwarzer, Pol. J. 1877. **225**. 194) in der Weise, dass sich zunächst Salicylaldehyd bildet, welches mit dem Phenol zu Leukorosolsäure zusammentritt, die wiederum durch die Schwefelsäure oder auch durch ein zweites Molekül Aldehyd oxydirt wird. 5. Das Kolbe-Schmitt'sche Corallin enthält, nach den neuesten Mittheilungen von Zulkowsky, das Aurin von Dale und Schorlemmer, $C_{20}H_{14}O_3$, nicht, dagegen enthält dieses Corallin neben einem farblosen Harze, $C_{20}H_{16}O_4$, (?) und einem Oxydationsproducte desselben, $C_{20}H_{14}N_4$, das in vieler Hinsicht mit jener Verbindung übereinstimmt, welche Ad. Baeyer aus Phtalideïn u. Phenol erhielt und dessen Aehnlichkeit mit Rosolsäure er hervorhebt, folgende vier Körper: a. eine Verbindung von der Formel $C_{19}H_{14}O_3$, grosse granatrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer bildend; b. ein Derivat derselben von der Formel $C_{19}H_{16}O_3$, in kleinen violetten Nadeln auftretend; c. eine in grünen metallglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{20}H_{16}O_3$; d. das Hydroproduct des vorigen Körpers von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_3$. (Pol. J. **228**. 174.)

O. Miller, Ueber *isomere Nitrophtalsäuren*. Ergänzung zu dem auf S. 293 Berichteten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 992.)

N. F. Merrill, *Darstellung von Dimethylanilin aus Trimethylphenylammoniumjodür*. Es gelingt bekanntlich nicht, aus dem Trimethylphenylammoniumjodür durch einfache Destillation Dimethylanilin abzuspalten, da letzteres sich mit dem gleichzeitig übergehenden Jodmethyl sogleich wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigt. Durch einige Versuche hat Vf. festgestellt, dass diese Spaltung unter Mitwirkung von Salzsäuregas sehr leicht von Statten geht, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5(CH_3)_3NJ + HCl = C_6H_5(CH_3)_2N.HCl + CH_3J.$$

Die völlig trockne Jodverbindung wird zu diesem Zwecke in einer Retorte mit zwei Vor-

lagen, unter Ueberleiten eines mässig schnellen Stromes von trocknem Chlorwasserstoffgase erhitzt. Bei einiger Uebung gelingt es, in der ersten nur wenig gekühlten Vorlage das salzsaure Dimethylanilin als honigartige Masse zu gewinnen, welche nur Spuren von unzersetztem Trimethylphenylammoniumjodür eingeschlossen enthält. In der zweiten, gut gekühlten Vorlage sammelt sich das Jodmethyl an. Die aus dem salzsauren Salze abgeschiedene Base wurde über Kalihydrat getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt des Productes (191°—192°) stimmt mit dem des reinen Dimethylanilins überein.

Gegen die Möglichkeit einer solchen einfachen Zersetzung des Trimethylphenylammoniumjodürs sprach auf den ersten Blick eine Beobachtung von Lauth (1873. 469), nach welcher Methylanilin und Dimethylanilin durch längeres Erhitzen in trocknem Salzsäuregase unter Abspaltung von Chlormethyl in salzsaures Anilin übergehen. Durch einen besonderen Versuch wurde indessen festgestellt, dass eine solche tiefer gehende Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Trimethylphenylammoniumjodür bei der kurzen Dauer der Operation nicht zu befürchten ist. Es zeigte sich sogar, dass Dimethylanilin für sich, durch Destillation in Salzsäuregas, nur spurenweise im Sinne der Lauth'schen Reaction zerfällt. Aus Vorstehendem erhellt, dass man aus dem leicht rein zu erhaltenden Endproducte der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin — dem Trimethylphenylammoniumjodür — salzs. Dimethylanilin sehr einfach dadurch gewinnen kann, dass man die trockne Jodverbindung in einem Strome reinen Chlorwasserstoffgases der Destillation unterwirft. (J. prakt. Chem. [N. F.] **17**. 286.)

O. N. Witt, Ueber *aromatische Nitrosamine*. (J. Chem. Soc. **33**. 202; C.-Bl. 1878. 356.)

F. Wreden, Ueber eine *flüssige Modification des Camphers*. Vf. hat den Campher durch Erhitzen auf 190° mit schwacher Salzsäure (spec. Gew. 1,06) in eine isomere flüssige Modification übergeführt (Sdp. 187—193°, spec. Gew. 0,913 bei 0°), welche bei —17° nicht fest wird. Dieselbe absorbirt Sauerstoff aus der Luft, besonders in directem Sonnenlichte und giebt keinen Silberspiegel beim Kochen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. Vf. nimmt an, dass bei der Isomerisation eine Umlagerung eines Methylrestes aus der Normalpropylseitenkette in den Hydrobenzolkern stattfindet, so dass der neue Campher bei entsprechender Behandlung Dimethyläthylbenzol liefern wird. Eine ausführliche Untersuchung ist im Gange. Der neue flüssige Campher liefert unter den Bedingungen, unter welchen gewöhnlicher Campher Rechtscamphersäure giebt, nicht letztere, sondern vornehmlich zwei feste Säuren, eine schwer lösliche und eine leicht lösliche. (Ber. Chem. Ges. **11**. 989.)

Setschenoff, Ueber die *Gerinnung des Hühnereiweisses im Vacuum*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 991.)

E. Buri, Einige Versuche über das *ätherische Oel von Thymus Serpyllum*. Das Oel begann bei 180° zu sieden und zuletzt stieg der Siedepunkt bis über 350°. Das Drehungsvermögen der Fractionen nahm mit dem Aufsteigen des Siedepunktes ab. Bei der Destillation tritt eine flüchtige Säure auf, welche sich als ein Gemenge von Essigsäure und einer höheren Säure erwies. Aus sämmtlichen Fractionen konnte ein Phenol abgeschieden werden, welches manche Aehnlichkeit mit Thymol besass, sich aber von demselben doch in folgenden Punkten unterschied. Die Lösung in verdünntem Weingeiste wurde durch Eisenchlorid gelbgrün. Thymol giebt keine merkliche Färbung. Das Phenol erstarrt nicht bei —10°. Thymol erstarrt sicher bei 0°. Das Kalisalz der aus dem Phenol bereiteten Sulphosäure ist amorph, während die Kalisalze der Thymolsulphosäuren leicht krystallisiren. — Durch Destillation des Kalisalzes der Sulphosäure mit Braunstein u. verdünnter Schwefelsäure konnte ein chinonartiger, krystallinischer, bei 45° schmelzender Körper erhalten werden. (Arch. Pharm. [3] **12**. 485.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Bischof, *Wirksamkeit von Eisenschwamm als Filtrirmittel*. Wässerige Heuabkochung, die so lange gestanden, dass sich in derselben Organismen vorfanden, wurde durch ein Eisenschwamm-Filter, in welchem auch Pyrolusit- und Kieselsand geschichtet waren, passiren, und dann mehrere Wochen lang mit Fleisch in Berührung gelassen. Das Fleisch zeigte keine Spur von Fäulniss. In einige dieser Heuauszüge wurde Luft, vorher durch Eisenschwamm filtrirt, eingeblasen, es trat keine Veränderung ein. Sauerstoff allein belebt also Bacterien oder deren Keime nicht. Eisenschwamm, der längere Zeit zum Filtriren benutzt worden war, entbindet, wenn man ein Loch in die Masse stösst, ein Gas, das Wasserstoff und Kohlenstoff enthält. (Ber. Chem. Ges. **11**. 997.)

Osk. Loew, *Kann das Rubidium die physiologische Function des Kaliums in der Pflanzenzelle übernehmen?* (Landw. Vers.-Stat. **21**. 389.)

H. P. Armsby, Ueber das *Absorptionsvermögen des Bodens für Basen*. (Landw. Vers.-Stat. **21**. 397.)

Rubnoff, Ueber das *Verhältniss des Stickstoffes zur Phosphorsäure in russischen Weizen- und Roggensorten*. (Landw. Vers.-St. **21**. 407.)

7. Analytische Chemie.

Chapuis, Ueber den *Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen*. Wenn man bei der Untersuchung auf Metallgifte die organische Substanz durch chlorsaures Kali und Salzs. zerstört hat, so wird nach Beseitigung des freien Chlors die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, dann wieder mit Salzsäure angesäuert und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Um das Verhalten des Zinks bei dieser Behandlung genauer zu studiren, zersetzte Vf. 200—250 g eines dicken organischen Breies mit 1 g schwefels. Zink, mischte denselben mit $^1/_3$ seines Volumens Salzsäure, verdünnte mit Wasser, bis eine dünne flüssige Lösung entstand, erhitzte dann im Wasserbade und setzte von 5 zu 5 Minuten je 2—3 g chlorsaures Kali hinzu, bis alles vollständig oxydirt und die Lösung flüssig, homogen und schwach gelblich gefärbt erschien. Hierbei wurde das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Nach vollständigem Abkühlen filtrirte man, erhitzte die Lösung im Wasserbade bis zum vollständigen Verschwinden des Chlors, sättigte die sehr stark saure Flüssigkeit mit Ammoniak, säuerte sie hierauf mit Salzsäure schwach an und leitete Schwefelwasserstoff hindurch. Fast unmittelbar schied sich an der Oberfläche gelblich gefärbter Schwefel ab und ein reichlicher weisser Niederschlag sank zu Boden. Nach vollständiger Fällung wurde der letztere abfiltrirt; das Filtrat gab mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt keinen Niederschlag mehr. Der Rückstand auf dem Filter löste sich nicht vollständig in Salzsäure, gab an Schwefelkohlenstoff etwas Schwefel ab und zeigte beim Erhitzen eine schwache Verkohlung. Die salzsaure Lösung zeigte alle Reactionen des Zinks. Dasselbe war also durch den Schwefelwasserstoff vollständig gefällt worden, obwohl die Lösung mit Salzsäure angesäuert worden war. Dies erklärt sich dadurch, dass bei der Oxydation der organischen Substanz mit Salzsäure und chlors. Kali organische Säuren entstanden sind, welche sich bei der Neutralisation mit Ammoniak verbunden haben, aber nach Zusatz von Salzsäure wieder frei geworden sind, während letztere mit dem Ammoniak Chlorammonium bildete. Die saure Reaction rührt also nur von organischen Säuren her und das Zink befindet sich unter den günstigsten Bedingungen, durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden. Als Vf. den Versuch wiederholte und die durch Oxydation erhaltene Lösung in zwei Theile theilte, wovon er den einen sauer liess und den anderen wie vorher behandelte, so entstand in dem ersteren kein Niederschlag, während in dem letzteren alles Zink wiederum durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Um hiernach Zink in Vergiftungsfällen nachzuweisen, hat man dasselbe, wenn man mit Ammoniak neutralisirt und dann wieder angesäuert hat, in dem Schwefelwasserstoffniederschlage zu suchen. (J. Pharm. Chim. [4] **27**. 379.)

8. Technische Chemie.

Boussingault, Ueber die *Production und Constitution des Chromstahles*. 1. Die Geschichte der Entdeckung des Chromstahles u. Chromeisens durch Berthier im J. 1821; 2. Versuche, welche beweisen, dass das Chrom ohne Mitwirkung von Kohlenstoff dem Eisen nicht die Eigenschaften des Stahles ertheilen kann; 3. Analysen eines chromhaltigen Gusseisens aus dem Jahre 1866, welches aus einem Gemenge von Eisen- und Chromerzen in einem Hohofen zu Antiochia (Mittelamerika) erblasen worden war; 4. Versuche über die Darstellung von Chromeisen und Chromstahl in dem Eisenwerke von Jac. Holtzer (Dep. Loire); 5. Versuche über die Härtung, die Zug- und Bruchfestigkeit des Chromstahles, ausgeführt durch den Ingenieur Brustlein zu Unieux (Loire) und unter Leitung von Maillard in der Giesserei zu Nevers; 6. Beschreibung der im Conservatoire des Arts et Métiers zur Bestimmung des Chroms und des Kohlenstoffes im Chromeisen und Chromstahle gebräuchlichen Methoden. (C. r. **86**. 1303.)

P. Jordan, Ueber die *Fabrication von Eisenmangan und die Flüchtigkeit des Mangans*. Das Hüttenwerk von Saint-Louis bei Marseille beschäftigt sich bereits seit 20 Jahren mit der Darstellung von manganhaltigem Eisen, und nach vielfach variirten Versuchen konnte zuletzt ein Product erhalten werden, welches 84,96 Mangan, 8,55 Eisen, 5,70 Kohlenstoff, 0,66 Silicium, 0,035 Schwefel und 0,005 Phosphor enthielt. Ja es wurden noch eisenärmere Producte gewonnen, von denen eines bis 87,4 Mangangehalt besass. Hierbei wurden auch Beobachtungen über die relative Flüchtigkeit des Mangans gemacht. Die Ingenieure des genannten Hüttenwerkes versuchten nämlich die Bilanz festzustellen zwischen den eingeführten oder im Hohofen erzeugten u. den durch die verschiedenen chemischen Reactionen verbrauchten, sowie durch Strahlung und Ableitung verloren gegangenen Wärmemengen, um sich völlige Rechenschaft geben zu können über die Verwerthung des bei der Fabrication des Eisenmangans verbrauchten Brennmateriales. Hierbei ergab sich fast immer ein beträchtliches, auf keine Weise zu erklärendes Deficit, welches bei der Darstellung gewöhnlichen Roheisens nicht auftrat. Ueberdies zeigte sich dasselbe um so grösser, je reicher an Mangan das erzeugte Roheisen war. Da das Deficit so gross war, dass es sich nicht durch die Annahme von Beobachtungsfehlern erklären liess, so musste man zu der Annahme

einer bis dahin unbeachteten Ursache der Wärmeabsorption, etwa einer Zustandsänderung kommen. Andererseits bestimmte man möglichst genau die Mengen des in den Hohofen eingeführten und des im Roheisen wieder gewonnenen Mangans, wobei man auch diejenige Menge in Rechnung zog, welche in die Schlacken übergegangen war; hierbei ergab sich stets ein Verlust an Mangan. Diese beiden Thatsachen in Verbindung mit den folgenden Beobachtungen lassen keine andere Annahme zu, als dass ein Theil des Mangans bei dem Hohofenprocesse selbst verflüchtigt worden ist. Als man den Flugstaub in den Canälen, durch welche die Gichtgase abgeleitet werden, analysirte, ergab sich, dass derselbe um so ärmer an Zink und Eisen wurde, in je grösserer Entfernung von der Gicht er sich abgesetzt hatte, während andererseits der Mangangehalt des Staubes constant blieb. In einer ziemlich grossen Entfernung von der Gicht bestand dieser sehr manganreiche Flugstaub aus einem unfühlbaren Pulver, analog dem durch Verbrennung erhaltenen Zinkoxyde. Die Flamme der Gichtgase bildet unmittelbar bei ihrem Austritte aus dem Hohofen einen weissen Rauch, während derselbe nach dem Verbrennen rothbraun erscheint, woraus man schliessen kann, dass die austretenden Gase dampfförmiges Mangan enthalten. Das aus dem Stichloche strömende manganhaltige Roheisen (20—25 p. c. Mangan enthaltend) entwickelte unmittelbar bei seinem Austritte einen röthlichen Rauch, welcher sich in der Umgebung als Staub niederschlug. Die Analyse desselben ergab einen reichen Mangangehalt. Dieser Rauch ist demjenigen ganz ähnlich, welcher aus dem Bessemerconverter in einem gewissen Zeitpunkte entweicht, wenn man manganhaltiges Roheisen verarbeitet. Das erstarrte manganhaltige Roheisen ist nicht selten mit einer Schicht von rothem Manganoxyd bedeckt. Während des Hohofenprocesses entwickeln sich nicht selten aus den abfliessenden Schlacken Gase und man findet in den Canälen, welche diese sich durch die Schlacken gebildet haben, pulverförmiges Manganoxyd.

Folgende Versuche wurden zur weiteren Feststellung der genannten Thatsache angestellt: 1. Man schmolz in einem Tiegel 200 g Eisenmangan, welches 84,9 p. c. Mangan enthielt; das Metall wurde $2^1/_2$ Stunde bei möglichst hoher Temperatur erhalten. Der erkaltete Metallklumpen war um 9 g leichter geworden u. erhielt nicht mehr als 84,2 p. c. Mangan. Auch zeigte sich der Tiegel ganz von Manganoxyd durchdrungen, so dass man annehmen muss, das Mangan sei in dampfförmigem Zustande durch die Wand des Tiegels entwichen. 2. Man setzte zwei Graphittiegel ineinander, füllte den Raum zwischen beiden mit Chamotte und strich auch den inneren Tiegel mit Chamotte aus und schmolz darin 252 g Eisenmangan mit 84,9 p. c. Mangan; die Masse wurde bei sehr hoher Temperatur $4^1/_2$ Stunde lang im Flusse erhalten. Nach dem Abkühlen wog das Metall nur noch 243 g und enthielt 84,4 p. c. Mangan. Hieraus berechnet sich ein Verlust von 8,82 g Mangan. Man hoffte das verflüchtigte Mangan in dem äusseren Tiegel wieder zu finden, doch war letzterer beinahe ganz geschmolzen und es konnte nur 1,98 g Mangan aus dem inneren Tiegel, welcher durch eine $1^1/_2$ cm dicke Schicht Chamotte von dem geschmolzenen Metalle getrennt war, extrahirt werden. — Die Gesammtheit dieser Beobachtungen gestattet wohl den Schluss, dass das Mangan bei der Temperatur des Hohofens flüssig ist, woraus sich dann leicht die oben erwähnten Anomalien erklären lassen. (C. r. **86**. 1374.)

C. Häussermann, Zur Geschichte der *Anilinfabrication*. (Pol. J. **228**. 179.)

Kleine Mittheilungen.

Bericht der Königlich Englischen Commission über die Selbstentzündung von Kohle in Schiffen. Aus dem Englischen übersetzt von Schiller. Das Schlussresultat der angestellten Untersuchungen ist Folgendes: 1. Gewisse Kohlensorten sind für weite Verschiffungen durchaus gefährlich. 2. Die Zerkleinerung der Kohle beim Transport von der Grube in den Schiffsraum, die Verschiffung feuchter kieshaltiger Kohle und besonders das Anbringen von Ventilationsvorrichtungen innerhalb der Kohlenmasse führen zu Selbstentzündung selbst bei Kohlensorten, die an und für sich zum weiteren Transporte nicht geeignet sind. 3. Selbstentzündungen würden seltener vorkommen, wenn Rheder und Versicherer diese Thatsachen beachten würden. 4. Kohlenladungen sollten auf weiten Fahrten von Zeit zu Zeit an verschiedenen Stellen mittels Thermometers untersucht und das Resultat in das Logbuch eingetragen werden. 5. Um Explosionen vorzubeugen, sollte man dem explodirbaren Gase durch eine bei jeder Witterung wirksame Oberflächenventilation ununterbrochen freien, von den Lucken unabhängigen Ausweg in die Atmosphäre verschaffen. 6. Um die Kohlensorten kennen zu lernen, welche zur Selbstentzündung neigen, sollten die Inspectors of Mines angewiesen werden, alle Fälle von Selbstentzündung, bei denen Kohle aus ihren Districten sich auf den fraglichen Schiffen befand, zu untersuchen, und die Kohlenexporteure müssten verpflichtet werden, auf ihren Specificationen die Kohle stets namentlich zu bezeichnen. 7. Neue Gesetze über den Seetransport von Kohle sind nicht weiter erforderlich als um unseren Vorschlag wegen

der von den Inspectors of Mines vorzunehmenden Untersuchungen in Kraft zu setzen und um eine ausführliche Specification der ausgeführten Kohle bei den Königlichen Zollbehörden zu veranlassen.

F. A. Abel u. **J. Percy** haben hierzu folgenden Bericht erstattet: Die sogen. Selbstentwicklung von Wärme, die zuweilen in der Kohle eintritt, beruht auf den chemischen Veränderungen, denen gewisse Bestandtheile derselben unter der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes unterliegen und die beschleunigt werden durch gewisse mit der Ladung und dem Transporte verbundene Umstände. Die Substanzen, deren Oxydation von Wärmeentwickelung begleitet ist, sind Schwefelkies (möglicherweise auch noch andere Schwefelverbindungen) und einige Kohlenwasserstoffe: Bestandtheile der Kohle selbst, welche verhältnissmässig leicht oxydirbar sind. Schwefelkies findet sich fast in jeder Kohle. Die Art des Vorkommens ist jedoch in verschiedenen Kohlensorten beträchtlich verschieden. Zuweilen ist derselbe so fein vertheilt, dass man ihn bei oberflächlicher Betrachtung nicht wahrnimmt; in anderen Fällen kommt er in mehr oder weniger deutlichen Blättchen von messinggelber Farbe vor; gelegentlich werden auch kleine ausgebildete Krystalle von cubischer Form und lebhaftem Metallglanze beobachtet, nicht selten findet man ihn auch in Nieren und Lagern von beträchtlichen Dimensionen. Die Verbindung von Eisen und Schwefel, bekannt als Eisendisulphid, kommt im Mineralreiche in verschiedenen Krystallformen vor. Die Kiese variiren sehr in ihrer Beständigkeit oder in dem Grade, in dem sie der atmosphärischen Oxydation unterliegen. Einige unterliegen, nachdem sie sich lange Zeit unverändert erhalten haben, plötzlich anscheinend ohne Ursache der Oxydation. Andere sind vollkommen beständig, wieder andere unterliegen derEinwirkung sofort, nachdem man sie der Atmosphäre ausgesetzt hat.

Die Gegenwart von Wasserdampf in der Atmosphäre befördert die Oxydation augenscheinlich, indem der atmosphärische Sauerstoff in engere Berührung gebracht wird mit der Oberfläche der oxydirbaren Substanz. In ähnlicher Weise wird die Oxydation durch die Absorption von Feuchtigkeit durch mineralische Substanzen in schieferigem oder porösem Zustande begünstigt, in deren Masse sich der Kies eingebettet findet, indem das Wasser den atmosphärischen Sauerstoff auflöst und so mit der oxydirbaren Substanz in nähere Berührung bringt. So wird z. B. die Oxydation des Schwefelkieses in Alaunschiefer bei der Alaunfabrication befördert, indem man die behufs Luftzutrittes locker hergestellten Erzhaufen von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet. Die Oxydation des Schwefelkieses geht, wie die meisten chemischen Verbindungen, unter Entwickelung von Wärme vor sich, die sich so steigern kann, dass sie zur Entzündung von leicht oxydirbaren Mineralbestandtheilen führt, in denen der Kies vertheilt ist. Haufen von Alaunschiefer, die man anfeuchtet und der Luft aussetzt, erhitzen sich in solchem Grade, dass die Entzündung der kohlehaltigen Bestandtheile des Minerales herbeigeführt wird, und in derselben Weise kann auch Kohle durch die Oxydation von darin vertheiltem Kies bis zur Entzündung erhitzt werden. Ausser als Eisenkies existirt der Schwefel auch noch in anderen Verbindungsformen in der Kohle. So ist zuweilen Kalksulphat in derselben eingesprengt vorhanden; indessen kann dies Vorkommen von Schwefel keine Veranlassung zur Wärmeentwickelung geben, da sich derselbe bereits in vollständig oxydirtem Zustande befindet; wenigstens haben, soweit uns bekannt ist, solche Kohlensorten keine Neigung zur Wärmeentwickelung gezeigt. Einige Sorten von Kohle oder Kohlenschiefer enthalten nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefel an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden. Ein Beispiel hierfür ist der sogen. harzige („resiniferous") Schiefer Tasmaniens, der einen Gehalt von 5 p. c. Schwefel an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden besitzt.

Soviel bis jetzt bekannt, ist die Selbsterhitzung der Kohle nicht der Neigung dieser Verbindungen zur Oxydation zuzuschreiben. Schwefelkies scheint daher die einzige in der Kohle vorkommende Schwefelverbindung zu sein, welche in Folge der durch das Vorhandensein von Feuchtigkeit begünstigten Oxydation und unter mechanischen, für die Ansammlung der bei der Oxydation frei werdenden Wärme günstigen Bedingungen im Stande ist, die sogen. Selbstentzündung hervorzurufen.

Die Kohlen variiren nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch in ihrer Structur, indem manche Varietäten verhältnissmässig locker und porös, andere compact oder spaltbar, zerbrechlich und bröcklig sind. Kohlenstoff in vertheiltem und porösem Zustande hat die Eigenschaften, von manchen Gasen, unter denen sich auch Sauerstoff befindet, grosse Quantitäten zu absorbiren und in den Poren zu condensiren. So absorbirt und verdichtet frisch hergestellte oder zum Austreiben von Luft und Feuchtigkeit gehörig ausgeglühte Holzkohle in ihren Poren ihr neunfaches Volumen Sauerstoff und ihr siebenfaches Volumen Stickstoff, wenn sie der Luft ausgesetzt wird. Die Verdichtung eines Gases durch einen porösen Körper ist nun von einer Wärmeentwickelung begleitet, welche dem Grade der Verdichtung proportional ist. Dazu kommt, dass die Neigung zur Oxydation des Kohlenstoffes und der in Kohle enthaltenen Kohlenstoffverbindungen durch die in Folge der Verdichtung der Gase stattfindenden innigen Berührung von Kohlen- und Sauerstofftheilchen befördert wird. So gehen Wärmeentwickelung und Einleitung der Oxydation gleichzeitig vor sich; die letztere wird beschleunigt, indem die Wärme sich ansammelt, und die chemische Action wird so gefördert, kann schliesslich so energisch vor sich gehen, dass Kohlen- oder Kohlenwasserstofftheilchen bis zur Endzündungstemperatur erhitzt werden.

Ein gutes Beispiel dieser Wirkung gewährt die zur Schiesspulverfabrication bereitete poröse Holzkohle. Dieselbe muss längere Zeit hindurch vor dem ungehinderten Luftzutritte geschützt werden, nachdem sie aus den Kohlungsretorten gezogen ist (und wird zu diesem Zwecke direct aus

den Retorten in Metallkapseln geschafft, die man für mehrere Tage schliesst); anderenfalls würde sich die Kohle, auch wenn man sie vollständig hat abkühlen lassen, bei Zutritt von Luft in Folge der oben erläuterten Wirkung schnell wieder und selbst bis zur Entzündung erhitzen. Ja selbst wenn die Kohle in Stücken keine Neigung zur Erwärmung mehr zeigt, muss man die Pulverisirung durch Zermahlen noch verzögern; es kann sonst noch Entzündung eintreten, indem Absorption und Verdichtung von Sauerstoff durch die bedeutende, der Luft zugängliche Oberfläche der zerkleinerten Masse bewirkt wird. (Fälle solcher Entzündung in den Pulvermühlen sind nicht selten.) Die Selbstentzündung von mit Fett getränktem Leinen- und Seiden-Abfalle, die zuweilen eintritt, ist ebenfalls ein Beispiel für die Art, wie die Wärme, welche sich durch die Wirkung des Sauerstoffes der Luft auf leicht oxydirbare, besonders auf aus Kohle u. Wasserstoff bestehende Substanzen unter besonders günstigen Umständen entwickelt, sich so steigern kann, dass Entzündung hervorgerufen wird. Die poröse Leinwand und Seide dienen in diesem Falle nur als Träger, um das leicht oxydirbare Oel in fein vertheiltem Zustande der Luft auszusetzen und so die schnelle Oxydation zu begünstigen. (Schluss folgt.)

Kirsch- und Pflaumenkernöl, von Guyot. Vf. zog mit Aether aus 1 kg. Kirschkörner 64 g und aus 1 kg Mirabellenkörner 107 g reines Oel. Im Grossen wird Stossen und Auspressen der Körner oder Extrahiren mit CS_2 empfohlen, um zu gleicher Zeit auch Amygdalin zu erhalten. Das Kirschkernöl ist goldgelb, flüssig, hat einen Mandelgeruch, welcher nach einiger Zeit verschwindet und bläut das Schönbein'sche Reagenspapier erst nach einiger Zeit. Frisch schmeckt es leicht bitter und setzt, wenn es ranzig wird, Krystalle ab. Das Mirabellenkernöl ist dunkelgelb, riecht sehr stark nach bitteren Mandeln und färbt das Schönbein'sche Reagenspapier nach und nach. Der Geschmack ist nicht unangenehm. Reine Salpetersäure färbt das Kirschkernöl nicht; Mirabellenöl wird dahingegen gebleicht u. färbt sich später grün. Die anderen angegebenen chemischen Unterscheidungsmerkmale sind schwach und wenig von einander abweichend. (Arch. Pharm. [3] **12**. 282.)

Neues Verfahren, Metalle auf galvanischem Wege mit Platin zu überziehen, von R. Böttger. Anstatt einer wässerigen Lösung von Platinsalmiak, welche wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes nicht genug Platin enthält, um mit einem und demselben Flüssigkeitsquantum längere Zeit operiren zu können, empfiehlt Vf. den gehörig ausgewaschenen Platinsalmiak mit einer siedenden wässerigen, mässig concentrirten Lösung von citronensaurem Natron zu behandeln, wodurch man in kurzer Zeit, innerhalb weniger Minuten, eine sehr platinreiche tief orange gefärbte Lösung von schwach saurer Reaction erhält, die bei ihrer galvanischen Zerlegung unter Anwendung von zwei stark geladenen Bunsen'schen Elementen einen schönen glänzenden, vollkommen homogenen, sich nicht abblätternden Niederschlag des reinsten Platins giebt. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1876/77. 20.)

Zwei Methoden zur Unterscheidung des künstlichen Alizarins vom Krappextract, von Goppelsröder. (Vergl. J. Wagner, 1876. 588.) Die erste Methode besteht darin, das zuvor getrocknete Product zu sublimiren und das Sublimat mit dem Mikroskope zu untersuchen. Alle künstlichen Alizarine der verschiedenen Fabriken, sei es für Roth oder Violet, sei es für Färberei oder Druckerei, liefern in diesem Falle neben den langen orangerothen Alizarinnadeln eine grössere oder kleinere Menge von Anthrachinonkrystallen. — Nach der zweiten Methode wird der zu untersuchende Farbstoff mit conc. Alaunlösung ausgezogen. Die heiss abfiltrirte Flüssigkeit lässt man erkalten und filtrirt, nachdem das Alizarin sich zum grössten Theile aus der Lösung ausgeschieden, ein zweites Mal. Ist der Farbstoff Krappextract, so wird die Flüssigkeit die bekannte Fluorescenzerscheinung des Purpurins zeigen; ist derselbe Alizarinpaste, so wird kein Fluoresciren der Flüssigkeit zu beobachten sein. (Pol. J. **228**. 96.)

Technische Notizen.

Ueber die Classification von Eisen und Stahl hat der Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses folgende Beschlüsse gefasst: 1. Der Verein erklärt sich damit einverstanden, dass für Eisen und Stahl Güte-Ermittelungen von öffentlicher Glaubwürdigkeit angestrebt werden. 2. Es empfiehlt sich, bei der beabsichtigten Feststellung von Classen anstatt der anderweit vorgeschlagenen Eintheilung der Materialien diejenigen zu benutzen, welche von der internationalen Commission 1876 angenommen worden ist (1877. 111) und wonach das schmiedbare Eisen eingetheilt wird in Flusseisen und Schweisseisen. Für beide werden Stäbe, Bleche und Draht zu unterscheiden sein. 3. Es empfiehlt sich, bei den amtlichen Prüfungen des aus den Hüttenwerken des Landes hervorgehenden Eisens dessen Festigkeitseigenschaften zu ermitteln und dabei durch Versuche hauptsächlich festzustellen a. die Zugfestigkeit, b. die Druckfestigkeit, und zwar für beide Festigkeitsarten

den Tragmodul, den Bruchmodul, den Elasticitätsmodul, den Zähigkeitsmodul, im Zusammenhang mit der chemischen und physikalischen Constitution des Eisens. Weitere Versuchsarten sollen nicht ausgeschlossen sein. 4. Es empfiehlt sich nicht, die Ergebnisse der amtlichen Prüfung dadurch auszudrücken, dass man erste und zweite Qualität unterscheidet, sondern dadurch, dass man die für jede Verwendungsart durch die Versuche ermittelten Zahlenwerthe angiebt. 5. Es empfiehlt sich, bei den öffentlichen Ausschreibungen von Eisenlieferungen die Werthziffer des Materiales in Betracht zu ziehen (unter Werthziffer ist diejenige Zahl verstanden, welche man erhält, wenn die für einen bestimmten Fall angebotenen und durch amtliche Versuche bestätigten Coëfficienten durch den geforderten Preis dividirt werden). Bei den Ausschreibungen würden demzufolge diejenigen Coëfficienten näher zu bezeichnen sein, welche bei Werthziffern maassgebend sein sollen. 6. Es empfiehlt sich, die Versuchsanstalten zu beauftragen, die zweckmässigen Minimalwerthe für die in verschiedenen Fällen zur Anwendung zu bringenden Coëfficienten aus Versuchen an praktisch bewährten Materialien festzustellen. 7. Es empfiehlt sich, bei den Voranschlägen zu Eisenbauwerken die zulässigen Materialspannungen nicht mehr nach mittleren oder niedrigen Erfahrungssätzen, sondern nach den durch Angebot und Prüfung ermittelten Festigkeitswerthen des Materiales zu bemessen, sowie die Werthziffer des zu verwendenden Materiales in Betracht zu ziehen. (Deutsche Ind.-Ztg. 19. 166.)

Reinigung von Leuchtgas, von J. Clark und Fr. W. Clark. (Engl. Patent.) Befreiung von Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen des Leuchtgases auf 260°. (Ber. Chem. Ges. 11. 1001.)

Einladung

zur

51. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Die 50. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in München hat zum diesjährigen Versammlungsorte die Stadt Cassel erwählt.

Die unterzeichneten Geschäftsführer erlauben sich nun, zu der vom 11. bis 18. September abzuhaltenden 51. Versammlung die deutschen Naturforscher und Aerzte, sowie die Freunde der Naturwissenschaften ergebenst einzuladen.

Indem die Wahrung des streng wissenschaftlichen Charakters dieser Versammlung das Hauptziel ihres Strebens sein wird, haben die Unterzeichneten, in Gemeinschaft mit einem Comité, welches aus einer beträchtlichen Zahl von Vertretern und Freunden der Naturwissenschaften und Medicin, aus den beiden Bürgermeistern, Mitgliedern der städtischen Behörden und aus angesehenen Bürgern sich zusammengesetzt hat, doch auch dafür eine besondere Sorge getragen, dass nach geförderter Geistesarbeit es den Männern der Wissenschaft an geistiger und körperlicher Erholung nicht mangele. Insbesondere ist dafür gesorgt worden, dass ein ungehemmter und anregender Verkehr zwischen den Fachgenossen nicht blos innerhalb der Sectionen stattfinden, sondern in regelmässigen abendlichen Zusammenkünften in geeigneten Localen fortgesetzt werden kann.

Wenn von glänzenden Festen und Bewirthungen von vornherein abgesehen worden ist, so bieten dafür die in das Programm aufgenommenen Ausflüge in die näheren, durch ihre Naturschönheiten berühmten Umgebungen Cassels Gelegenheit sowohl zur körperlichen Erholung und zur Erheiterung des Gemüthes als auch zur Auffrischung des Geistes.

Obwohl grundsätzlich auf jede Subvention von Seiten der Regierung oder der Stadt Verzicht geleistet worden ist, und sämmtliche Ausgaben aus den eigenen Einnahmen der Versammlung bestritten werden sollten, hat dennoch die Stadt Cassel eine beträchtliche Summe zur Förderung der Zwecke der Versammlung bestimmt, und zum würdigen Empfange, sowie zur Besorgung einer guten Unterkunft der verehrten Gäste sind von dem betreffenden Comité die sorgfältigsten Vorbereitungen getroffen worden.

Viele deutsche und österreichische Eisenbahn-Verwaltungen haben bereitwillig Fahrpreis-Ermässigungen bewilligt.

Indem wir die Erwartung aussprechen, dass allen Bedingungen zu einem würdigen Empfange der Versammlung, wie zu einer erspriesslichen Förderung ihrer Thätigkeit von uns auf das Sorgfältigste Rechnung getragen werden kann, stellen wir an diejenigen geehrten Mitglieder und Theilnehmer, welche sich durch *Vorträge* oder *Demonstrationen* zu betheiligen beabsichtigen, das Ansuchen, die bezüglichen Themata ihrer Mittheilungen den Unterzeichneten möglichst bald vor Beginn der Versammlung kund geben zu wollen.

Das während der Dauer der Naturforscher-Versammlung an jedem Morgen erscheinende *Tageblatt* soll von der Thätigkeit der Versammlung möglichst genaue Rechenschaft geben, und wird zugleich der *amtliche Bericht* über dieselbe sein.

Wir richten daher an alle diejenigen Mitglieder und Theilnehmer, welche in den allgemeinen und den Sections-Sitzungen Vorträge halten, das dringende Ersuchen: *schon vor dem Beginne der betreffenden Sitzungen eine schriftliche druckfertige Mittheilung über den wesentlichen Inhalt ihres Vortrages bereit zu halten, welche nach beendigter Sitzung dem Sections-Secretär eingehändigt wird.* Nur je eine Blattseite des Manuscriptes darf beschrieben sein. Die Vorträge, die in dieser Weise den Secretären nicht eingehändigt werden, können entweder gar nicht, oder nicht in der wünschenswerthen Ausführlichkeit zum Abdrucke gelangen.

Schliesslich erlauben wir uns, in Folge mehrseitiger an uns gerichteter Aufforderung an die hervorragenden Förderer der verschiedenen Disciplinen uns mit der Bitte zu wenden: unter ihren Fachgenossen dahin zu wirken, dass möglichst bald die Besprechung bestimmter Themata in den verschiedenen Sectionen vorbereitet werde, damit nicht die zum Vortrage und zur Discussion gelangenden ausschliesslich dem Zufalle überlassen bleiben. Die Geschäftsführer und die Sections-Einführer sind gern bereit, desfallsige Benachrichtigungen entgegenzunehmen.

Cassel, im Juli 1878.

Die Geschäftsführer der 51. Versamml. deutscher Naturforscher u. Aerzte:
Dr. B. Stilling. Dr. E. Gerland.

Programm

der

51. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte

in

Cassel.

§ 1. Die 51. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte wird, nach Beschluss der 50. Versammlung in München, statutenmässig vom 11. bis 18. September 1878 in Cassel abgehalten.

§ 2. Nichtdeutschen Gelehrten ist die Theilnahme an der Versammlung gestattet und deren Betheiligung sehr erwünscht.

§ 3. Die Versammlung besteht aus Mitgliedern und aus Theilnehmern.

Mitglied mit Stimmrecht ist nach §§ 3 und 4 der Statuten nur der Schriftsteller im naturwissenschaftlichen und ärztlichen Fache; eine Inauguraldissertation allein berechtigt noch nicht zur Mitgliedschaft. Theilnehmer ohne Stimmrecht können alle Freunde der Naturwissenschaften sein.

§ 4. Für die Mitglieder und Theilnehmer werden Aufnahmekarten gegen Ent-

richtung von 12 Mark ausgegeben. Mitglieder- u. Theilnehmer-Karten berechtigen zum unentgeltlichen Bezuge je einer Damenkarte. Für jede Damenkarte mehr sind 12 Mark zu entrichten.

§ 5. Die Mitglieder- und Theilnehmer-Karten, beziehungsweise die auf Grund derselben zu erhebenden Damenkarten und Eintrittskarten gelten für alle Versammlungen und Festlichkeiten als Legitimation, und sind daher mitzuführen und auf Verlangen vorzuzeigen.

§ 6. Fahrpreisermässigungen für die Eisenbahnen finden nur gegen Vorweis einer Mitglieder- oder Theilnehmer-Karte statt.

§ 7. Vorausbestellung der Wohnung ist im Interesse der Gäste wünschenswerth.

§ 8. Wer Fahrpreisermässigung erlangen, oder sich einer Wohnung im Voraus versichern will, wird gebeten, den Betrag für die Aufnahmekarte portofrei an „das Anmeldebureau der Naturforscher-Versammlung“ in Cassel (Hrn. Friedrich Diehls, 56, untere Königstrasse) spätestens bis zum 10. September einzusenden und anzugeben, ob er die Versammlung als Mitglied oder als Theilnehmer zu besuchen gedenkt. Im Falle der Vorausbestellung der Wohnung wird um Bezeichnung der desfallsigen Ansprüche gebeten, worauf das Anmeldebureau, unter möglichster Berücksichtigung der geäusserten Wünsche, die Anweisung auf die Wohnung mit Angabe des Preises zustellen wird.

§ 9. Vom 10. September an befindet sich das Anmeldebureau (zugleich Wohnungs- und Auskunfts-Bureau) in dem grossen Saale der Realschule 1. Ordnung; vorher in der unteren Königsstrasse, 56.

§ 10. Anfragen oder Mittheilungen in wissenschaftlichen Angelegenheiten wolle man an einen der unterzeichneten Geschäftsführer richten.

§ 11. Die Mitglieder, Theilnehmer und deren Damen erhalten im Anmelde-Bureau, gleichzeitig mit den Legitimationskarten, eine Festschrift, betitelt: „Führer durch Cassel und seine nächste Umgebung“, und Nr. 1 des Tageblattes — und als Festabzeichen eine blauweisse Schleife. Sie werden ersucht, die letztere bei allen Versammlungen und Festlichkeiten zu tragen. Die Mitglieder der Local-Ausschüsse tragen als Abzeichen eine blauweisse Rosette. Diejenigen Besucher der Versammlung, welche bereits vor ihrer Ankunft in Cassel ihre Wohnung bestellt und eine Legitimationskarte erhalten haben, werden ersucht, sogleich nach ihrer Ankunft im Anmeldebureau sich zu melden, ihren Namen in die betreffenden Listen eintragen zu lassen, sowie die Festschrift, die Nr. 1 des Tageblattes und die Festabzeichen in Empfang zu nehmen.

§ 12. Der Eintritt zu den allgemeinen Sitzungen ist nur gegen Vorweisung der Legitimationskarte gestattet. Die Sectionssitzungen finden in den in nächster Umgebung des Ständeplatzes gelegenen verschiedenen Sälen statt.

§ 13. Die Vorträge für die allgemeinen Sitzungen müssen spätestens Tags zuvor bei der Geschäftsführung angemeldet sein und sollen in der Regel nicht länger als 30 Minuten dauern.

§ 14. Die Bildung der folgenden 25 Sectionen wird vorgeschlagen. Die bei jeder Section genannten Herren werden die Einführung in die bestimmten Locale übernehmen und bis zur Wahl des Präsidenten die nöthigen Geschäfte leiten.

Für die ganze Dauer der Versammlung sind Sectionssecretäre aus einheimischen Mitgliedern zum Voraus ernannt Letztere sind für rechtzeitige Besorgung der Sitzungsberichte für das während der Versammlung erscheinende Tageblatt verantwortlich.

Verzeichniss der Sectionen und der einzuführenden Vorstände*.

Section Nr.	Bezeichnung der Section	Sections-Einführer	Section Nr.	Bezeichnung der Section	Sections-Einführer
1	**Mathematik u. Astronomie**	Rechn.-R. **Cöster**	14	Landw. Versuchswesen	Reg.-R. **Wendelstadt**
2	**Physik und Meteorologie**	Director **Wiecke**	15	Innere Medicin und Dermatopathologie	O.-M.-R. **Grandidier**
3	**Chemie**	Dr. **Guckelberger**			
4	**Mineralogie**	Münzverwalt. **Sievers**	16	Chirurgie	O.-M.-R. **Wild**
5	**Geologie u. Paläontologie**	Aichungs-Insp. **Schuls**	17	Ophthalmologie	Dr. **J. Stilling**
6	**Geographie u. Ethnologie**	Dr. **Schwaab**	18	Gynäkologie u. Geburtshülfe	G.-S.-R. **Schmidt**
7	**Botanik u. Pflanzenphysiol.**	Prof. **Speyer**	19	Otiatrie u. Laryngoscopie	Dr. **Eysell**
8	**Zoologie u. vergl. Anatomie**	Oberlehr. Dr. **Kessler**	20	Psychiatrie	O.-M.-Direct. **Cramer**
9	**Entomologie**	Ob.-St.-Anw. **Bartels**	21	Kinderkrankheiten	Dr. **Kolbe**
10	**Anatomie**	Geh.-Rath **Stilling**	22	Anthropol. u. prähistorische Forschung	Director Dr. **Pinder**
11	**Pathologische Anatomie und allgemeine Pathologie**	O.-M.-R. **Schotten**	23	Oeffentl. Gesundheitspflege und Staatsarzneikunde	R.-R. **Rockwitz**
12	**Physiologie**	Dr. **Endemann**			
13	**Naturwissensch. Pädagogik**	Prof. **Buderus**	24	Militärsanitätswesen	Gen.-Arzt **Kuckre**
			25	Veterinärkunde	O.-M.-Ass. **Schmels**

* Die Zeiten für die verschiedenen Sections-Sitzungen werden in Nr. 1 des Tageblattes vorgeschlagen; dieselben sind definitiv von den Sections-Vorständen selbst zu bestimmen. Jede Section hat ihren eigenen Saal den ganzen Tag zur freien Disposition.

§ 15. Das Tageblatt der Versammlung wird jeden Morgen den Mitgliedern gratis übergeben, und zwar in den später (in Nr. 1 des Tageblattes) anzuzeigenden Localen und Stunden. Dasselbe enthält die Liste der neu angekommenen Mitglieder und Theilnehmer, die Berichte über die angekündigten und abgehaltenen Vorträge, Mittheilungen über beabsichtigte Zusammenkünfte etc. In Nr. 1 desselben werden zugleich die Locale für die gemeinschaftlichen Mittagsessen u. abendlichen Zusammenkünfte vorgeschlagen werden.

§ 16. Das Anmelde- und Auskunfts-Bureau, sowie das Post-, Telegraphen- u. Correspondenz-Bureau sind während der Dauer der Versammlung in der Realschule I. Ordnung eingerichtet. Briefe, welche daselbst abgegeben werden sollen, sind mit der Bezeichnung „Naturforscher-Versammlung“ zu versehen.

Tagesordnung

der

51. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte

für den 10. bis 18. September 1878.

Dienstag, den 10. September. Abends: Begrüssung in den Sälen des Lese-Museums, von 7 Uhr an.

Mittwoch, den 11. September. Um $8^1/_2$ Uhr: **Erste allgemeine Sitzung.**

1. Begrüssung der Versammlung durch den 1. Geschäftsführer, Geh. Rath Dr. Stilling.
2. Vortrag des Herrn Prof. O. Schmidt aus Strassburg: Ueber das Verhältniss des Darwinismus zur Socialdemokratie.
3. Vortrag des Herrn Prof. Hüter aus Greifswald: Ueber den Arzt in seiner Beziehung zur Naturforschung und den Naturwissenschaften.
4. Vortrag des Prof. Aeby aus Bern: Thema noch unbestimmt.

Nach Schluss der Sitzung: Constituirung der Sectionen. Von 3 Uhr an*: Concert in dem Aue-Park und bengalische Beleuchtung des Bassins.

---

*Die Zeit von 1 bis 3 Uhr ist als die übliche Speise- und Ruhe-Stunde angenommen worden.

Donnerstag, den 12. September. Von 8 bis 1 und 3 bis 6 Uhr: Sections-Sitzungen und Demonstrationen. Abends: Theater, gesellschaftliche Vereinigungen.

Freitag, den 13. September. Von 8—12 Uhr, von 2—4 Uhr: Sections-Sitzungen und Demonstrationen. Von 12—2 Uhr: Frühstückspause. Um 5 Uhr: Festbankett.

Sonnabend, den 14. September. Morgens $8^1/_2$ bis 12 Uhr: **Zweite allgemeine Sitzung.**

1. Geschäftliche Mittheilungen und Wahl des Versammlungsortes für die nächstjährige 52. Versammlung.
2. Vortrag des Herrn Prof. De Bary aus Strassburg: Ueber Symbiose, Parasitismus und verwandte Lebenserscheinungen.
3. Vortrag des Herrn Professor Klebs aus Prag. Thema noch unbestimmt.
4. Vortrag des Herrn Professor Fick aus Würzburg: Ueber die Vorbildung des Arztes.

Nachmittags: Festfahrt nach Wilhelmshöhe, daselbst bengalische Beleuchtung der Wasserfälle.

Sonntag, den 15. September. Gemeinschaftliche weitere Ausflüge*, und zwar nach der Wahl jedes Einzelnen:

a. nach Marburg } zur Besichtigung der Universitäts-Anstalten, der Irren-
b. nach Göttingen } Heilanstalt etc.
c. nach Wildungen } zur Besichtigung der Bade-Anstalten.
d. nach Nauheim }
e. in den Habichtswald.
f. nach Münden.
g. nach Wilhelmsthal.

Montag, den 16. September. Morgens 8—12 Uhr, Nachmittags 3—6 Uhr: Sections-Sitzungen u. Demonstrationen. Nachmittags Concert auf den Felsenkellern.

Dienstag, den 17. September. Von $8^1/_2$ Uhr an: **Dritte allgemeine Sitzung.**

1. Geschäftliche Mittheilungen.
2. Vortrag des Herrn Professor Henke aus Tübingen. Thema noch unbestimmt.
3. Vortrag des Herrn Dr. Baas aus Worms: Ueber William Harvey's Leben und Wirken.
4. Vortrag des Herrn Dr. J. Stilling aus Cassel: Ueber Farbensinn und Farbenblindheit.

Abends: Abschieds-Commers.

Besondere Bemerkungen. Die Bildergallerie, das Museum, die Landesbibliothek, das Marmorbad, die Ausstellung des Kunstvereins, des Gewerbe-Museums etc. sind allen Mitgliedern und Theilnehmern, sowie deren Damen gegen Vorzeigung der Karten geöffnet. Im Königl. Hoftheater finden allabendlich Vorstellungen statt. Das Repertoir wird mit Rücksicht auf die Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte ein besonders gewähltes sein.

---

*Für jeden der bezeichneten Ausflüge stellt sich ein bereits designirter Führer an die Spitze, welcher die Aufsicht und Leitung übernimmt.

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 34. **Chemisches** 21. August 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Zur Kenntniss des Erdöles, von Ferd. Fischer. — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Fr. Wächter, Ueber das *relative Volumen der Atome.* Es wird darauf hingewiesen, dass bisher, soweit dem Verfasser bekannt, nur zwei Forscher eine Annahme ausgesprochen haben über das Verhältniss, in welchem die Volumina der einzelnen Atome verschiedener Elemente zu einander stehen. Diese beiden Forscher sind Leopold Gmelin und Christian Wiener. Die Ansichten derselben über das relative Volumen der Atome scheinen jedoch ihrerzeit nicht beachtet worden zu sein und sind gegenwärtig wohl vollständig in Vergessenheit gerathen, obwohl deren Theorie von eminenter weittragendster Bedeutung ist. Es erscheint daher gerechtfertigt neuerdings auf diese Theorie aufmerksam zu machen. Die Annahme Gmelin's über das Atomvolumen lautet: „Das Volumen der Atome ist proportional dem Atomgewichte." Damit sind gemeint die Atome der chemischen Elemente im Sinne Dalton's. Um den Beweis zu führen, dass man in der That das Volumen der Elementaratome proportional dem Atomgewichte anzunehmen habe und jede andere Annahme unzulässig erscheint, wird die Umwandelbarkeit der chemischen Elemente in Betracht gezogen. Eine grosse Reihe von Thatsachen führt zu der Ueberzeugung, dass die chemischen Elemente zerlegbar sein müssen. Am klarsten geht dies hervor aus den Beobachtungen der Fixsternspectren von Normann Lockyer. Es erscheint daher wohl begründet die Frage der Umwandlung der Elemente näher zu prüfen, wie dies u. A. Berthelot und H. Kopp gethan haben. Die Rechnung ergiebt, dass die Umwandlung der Elemente nur in dem einen Falle möglich erscheint, wenn das Volumen der Elementaratome proportional dem Atomgewichte ist. Wären die Atomvolumina nicht proportional dem Atomgewichte, so müsste unfehlbar bei der Umwandlung der chemischen Elemente Materie oder Kraft geschaffen oder vernichtet werden, was gegen alle bisherigen Erfahrungen spricht. Die Annahme: „das Volumen der Elementaratome ist proportional dem Atomgewichte" kann daher allerdings erst dann als unzweifelhaft erwiesen angesehen werden, wenn es gelungen ist ein chemisches Element zu zerlegen, ohne dass dabei ein Verlust an Materie oder Kraft beobachtet würde. Ganz abgesehen von der Frage der als wahrscheinlich anerkannten Umwandlung der Elemente bietet jedoch die Gmelin'sche Atomvolumtheorie so viele anderweitige Vortheile, dass es geboten erscheint, dieselbe einer weiteren Betrachtung zu würdigen. Ebenso wie die Avogadro'sche Hypothese nicht bewiesen, aber unentbehrlich und zweckentsprechend ist, ebenso ist die Gmelin'sche Atomvolumtheorie gegenwärtig noch nicht bewiesen, aber sie ist bereits gegenwärtig zu einem Bedürfniss der Chemie geworden. Es ergiebt sich, dass die chemischen Elementar-Atome, im Sinne Dalton's, keine Atome sind, gemäss der Bedeutung dieses Wortes; d. h. dass sie nicht untheilbar, sondern theilbar sind. Dem Bedürfnisse einer klaren, exacten Ausdrucksweise würde es daher wohl entsprechen, die kleinsten Theilchen der chemischen Elemente nicht Elementaratome, sondern Elementarmoleküle zu nennen. Der Name „Atom" gebührt dagegen den kleinsten, wirklich untheilbaren Theilchen der Materie an sich. Als erste Consequenz der Gmelin'schen Atomvolumtheorie kann demnach der Satz bezeichnet werden: „die sogen. Atome der chemischen Elemente sind nicht als un-

theilbare Stoffpartikel anzusehen, sondern vielmehr als Complexe aus einer bestimmten Zahl von materiellen Raumelementen, welche Zahl durch das Atomgewicht angegeben wird", wie dies schon Christian Wiener ausgesprochen hat. Als eine zweite Consequenz der Gmelin'schen Atomvolumtheorie ergiebt sich der Satz: „Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der chemischen Elemente werden bedingt durch das Atomgewicht und die Valenz, d. h. durch die Anzahl und Gruppirung der Atome innerhalb des Moleküls, wie dies für die chemischen Verbindungen schon lange als Thatsache anerkannt ist. Als Resultat vorliegender Abhandlung wird daher hervorgehoben, dass man am füglichsten alle Atome (d. h. die kleinsten, untheilbaren Partikel der Materie) als gleich gross, gleich schwer und qualitativ identisch anzusehen hat; in Uebereinstimmung mit der Lehre Demokrit's, des griechischen Philosophen. Damit ist auch jene Reduction des Begriffes „Atom" gewonnen, welche G. Karsten als eine Nothwendigkeit für die chemisch-physikalische Atomenlehre bezeichnet. (Wien. Anz. 1878. 96.)

J. Thomsen, Die *Lösungswärme der Dithionate, der Nitrate und der Sulphate.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1021.)

3. Anorganische Chemie.

Em. Schöne, Ueber das *atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd.* 5. Mitth. Aus der Gesammtheit der Beobachtungen über das atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd ergiebt sich folgender Schluss: In den unseren Untersuchungen zugänglichen Schichten der Atmosphäre erscheint eine desto grössere Menge dampfförmigen Wasserstoffsuperoxydes, je höher sowohl während des Tages als auch während des Jahres sich die Sonne über dem Horizonte erhebt, und je weniger Hindernisse die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre antreffen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1028.)

E. Berglund, Ueber die *Amidosulphonsäure.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 422; C.-Bl. 1877. 146.)

S. Suguira, Ueber die *Zersetzung des Ultramarins durch Kohlensäure.* Man hat vorgeschlagen, das Ultramarin zur Auffindung von freier Salzsäure bei Gegenwart von Kohlensäure zu benutzen, weil jene den Farbstoff zerstört, während letztere ihn unverändert lässt. Vf. führt verschiedene Versuche an, welche zeigen, dass das Ultramarin auch durch Kohlensäure Zersetzung erleiden kann. (Chem. N. **37**. 213.)

A. Etard, Ueber die *Verbindungen der metallischen Sesquioxyde untereinander:* Aluminiumeisensulphat, $Al_2(SO_4)_6Fe_2,8SO_4H_2$, Eisenchromsulphat, $Fe_2(SO_4)_6Cr_2,8SO_4H_2$, Aluminiumchromsulphat, $Al_2(SO_4)_6Cr_2,8SO_4H_2$, Aluminiummanganesulphat, $2[Al_2(SO_4)_3],Mn_2(SO_4)_3$, Manganeisensulphat, $Fe_2(SO_4)_3,2SO_4Mn,3SO_4H_2$, $Fe_2(SO_4)_3 2SO_4Mn,8SO_4H_2$ und $Fe_2(SO_4)_6Mn_2$, Manganchromsulphat, $Cr_2(SO_4)_6Mn_2$ und $Cr_2SO_4)_6Mn_2,2SO_4H_2$. (C. r. **86**. 1399.)

G. Brügelmann, *Krystallisirtes Zinkoxyd aus salpetersaurem Zinkoxyd*, zugleich als neues Beispiel von Hemimorphismus. Die Vermuthung lag nahe, dass, wie Kalk, Strontian und Baryt, auch andere Oxyde vielleicht in derselben einfachen Weise in Krystallen darstellbar seien.* Unter den nach dieser Methode gewonnenen und sorgfältig mikroskopisch untersuchten Oxyden** konnte Vf. indessen nur für das Zinkoxyd, ZnO, eine Krystallisation in schönen hemimorphen Pyramiden des hexagonalen Systemes nachweisen. Man erhitzt das salpetersaure Zinkoxyd in einem gewöhnlichen Porcellantiegel ohne jede Vorsichtsmaassregel bis zum Glühen. Den Tiegel kann man mit dem Salze bis fast an den Rand füllen, da die geschmolzene Masse, wenn nicht gar zu stark erwärmt wird, ohne zu schäumen ruhig Blasen wirft. In dieser Weise lassen sich in einem der grössten Meissener Tiegel (von 6,5 cm Höhe und 8 cm Oeffnung) etwa 250 g Salz, entsprechend etwa 100 g ZnO verarbeiten. Die Krystalle fallen unter allen Umständen, man mag kleinere oder grössere Salzmengen verarbeiten, die Zersetzung langsamer oder schneller durchführen, sehr gut ausgebildet und gleichsam scharfgeschnitten aus; auch lassen sich durch Anwendung grösserer Salzmengen entsprechend grössere Krystalle darstellen. Die sich stets in hexagonalen glänzenden Pyramiden abscheidenden weissen oder schwach gelblichen Krystalle bilden eine Reihe von anscheinend sechs Pyramiden, während der Hemimorphismus in der Richtung der Hauptachse vorhanden ist. Da die Krystalle nur an wenigen Stellen und selbst dort nur in geringem Maasse durchscheinend sind, sowie wegen ihrer Kleinheit musste die Untersuchung auf die Ermittelung von Polkantenwinkeln in runden Zahlen beschränkt bleiben. Auf diese Weise liessen sich drei den Polkantenwinkeln 25°, 35° und 45° entsprechende Pyramiden der Reihe charakterisiren, während die anderen drei (von denen eine noch flacher

---

* Schüler hat bereits früher gefunden (1853. 923), dass man das Cadmiumoxyd durch Zersetzung seines salpetersauren Salzes in mikroskopischen Oktaëdern erhält.

** Die Untersuchung erstreckte sich abgesehen von ZnO noch auf die salpetersauren Salze von MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, NiO, CoO und U_2O_3, da dieselben beim Glühen die vorstehend bezeichneten unschmelzbaren Oxyde von constanter Zusammensetzung hinterlassen; dagegen blieben die diesen Anforderungen nicht entsprechenden Salze von vornherein ausgeschlossen.

als die dem Polkantenwinkel 45° entsprechende Pyramide, die zwei übrigen aber noch spitzer als die dem Polkantenwinkel 25° entsprechende Pyramide erschienen) nur durch das Augenmaass von einander zu unterscheiden waren. — Auf die weiteren krystallographischen Mittheilungen sei verwiesen. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 283.)

P. Schützenberger, Ueber *metallische Allotropie*. Die vor Kurzem (S. 482) über das Kupfer mitgetheilten Thatsachen stehen nicht isolirt da; wahrscheinlich werden sich Fälle ähnlicher Art auch bei der Elektrolyse anderer Metallsalzlösungen constatiren lassen. Versuche, welche Vf. mit Blei ausgeführt hat, zeigen, dass von diesem Metalle ebenfalls eine allotropische Modification existirt, welche durch eine höhere Oxydationsfähigkeit als das gewöhnliche Blei charakterisirt ist. Leitet man den Strom eines Bunsen'schen Elementes durch eine 10proc. Kalilösung, indem man als positive Elektrode eine Bleiplatte und als negative Elektrode ein Blech von polirtem Kupfer oder Gold anwendet und beide Elektroden 3—4 cm gegenüberstellt, so lagert sich auf der negativen Platte, sobald ein wenig Blei in dem Bade gelöst ist, ein bläulich weisser, metallisch glänzender Ueberzug ab. Entfernt man dann die Platte aus dem Bade und setzt sie der Luft aus, nachdem man sie mit lauwarmem ausgekochten Wasser abgewaschen hat, so verschwindet der Ueberzug rasch, während zugleich die Farbe des Metalles, aus dem die Elektrode besteht, sichtbar wird. Es sieht gerade so aus, als verdampfte der metallische Ueberzug, während sich in Wirklichkeit gelbes Bleioxyd bildet, welches nicht mehr die Farbe des Kupfers oder Goldes in merklicher Weise maskirt und dessen Vorhandensein überhaupt nach dem Austrocknen unmerklich wird. Während der Elektrolyse entwickelt sich auch Wasserstoff am negativen Pole und in Folge dessen ist die Menge Blei, welche sich an der positiven Elektrode auflöst, grösser als die auf der negativen abgelagerte. Nimmt die Menge des letzteren zu, so bildet das Metall nicht mehr einen glänzenden Ueberzug, sondern eine graue schwammige Schicht mit dendritischen und federbartartig verästelten dünnen und weichen Formen. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen im Vacuum erscheint das Metall pulverförmig und verwandelt sich in weniger als einer Stunde in Berührung mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur in gelbes krystallinisches Oxyd. Wenn in Folge der fortschreitenden Entwicklung dieses sehr voluminösen Schwammes die Entfernung zwischen beiden Elektroden erheblich abnimmt, oder wenn das Bad sich zu stark mit aufgelöstem Metalle bereichert, so ändert der Niederschlag plötzlich seine Natur und sein Ansehen, indem die krystallinische Blattbildung auftritt, welche man unter dem Namen Bleibaum kennt.

Das allotropische Kupfer hält, wenn es unter Wasser gepulvert und gewaschen wird, immer eine gewisse Menge Acetat und Oxyd zurück. Die reinsten, im Vacuum getrockneten Proben entwickeln, wenn man sie in einem unwirksamen Gase auf 450° erhitzt, 0,5—0,3 p. c. condensirbarer Dämpfe, welche zum grösseren Theile aus Essigsäure bestehen; der Rückstand giebt im Wasserstoffstrome noch ungefähr 1 p. c. Sauerstoff ab. Es ist deshalb unmöglich, durch einen directen Versuch zu entscheiden, ob das allotropische Kupfer noch Wasserstoff, der bei 100° nicht eliminirbar ist, occludirt enthält. In keinem Falle kann die Menge dieses Wasserstoffes 0,03 p. c. übersteigen und es dürfte schwierig sein, auf eine so geringe Beimengung das veränderte Verhalten des Metalles zurückzuführen. Der folgende Versuch ist der Annahme einer allotropischen Modification günstig. Eine frische Kupferplatte, welche mit 10proc. Salpetersäure nur Stickoxydul, gemischt mit Stickstoff, entwickelte, wurde mit schwach durch Essigsäure angesäuertem Wasser in eine Röhre eingeschlossen und 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach der Abkühlung konnte man keine Gewichtszunahme constatiren. Mit verdünnter Salpetersäure entwickelte das Metall Stickoxyd, dem nicht mehr als 10 p. c. Stickoxydul beigemengt waren. Mit Wasser allein vollzieht sich die Umwandlung ebenfalls, aber langsamer und weniger vollständig. Nach 24stündigem Erhitzen auf 100° entwickelte sich mit Salpetersäure ein Gasgemenge von $^2/_3$ Stickoxyd und $^1/_3$ Stickoxydul, während man nach 24stündigem Erhitzen auf 150° $^3/_4$ Stickoxyd und $^1/_4$ Stickoxydul erhielt. Es ist wahrscheinlich, dass sich in jedem Falle ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Kupfervarietäten herstellt, worüber Vf. noch weitere Versuche anstellen wird. Das Kupferoxydul, wenn es in fein pulverigem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit 10proc. Salpetersäure behandelt wird, verhält sich wie ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd: $Cu_2O = Cu + CuO$. Es löst sich zu Kupferoxydsalz ohne Entwickelung eines Gases und hinterlässt sehr fein vertheiltes Metall, welches durch verdünnte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird, also gerade die entgegengesetzten Eigenschaften besitzt wie das durch Elektrolyse des Acetates erhaltene. (C. r. **86**. 1397.)

4. Organische Chemie.

G. Chancel, Ueber *nitrirte von den Ketonen derivirende Säuren*. Im J. 1844 erhielt Vf. durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butyron eine eigenthümliche Säure, welche er *Nitrobutyronsäure* nannte (1845. 62) und die durch die Schönheit ihrer Metallsalze ausgezeichnet war. Später im J. 1847 setzte er die Versuche gemeinschaftlich mit Laurent fort und gelangte zu der Annahme, dass jene Säure Nitrometacetonsäure oder Nitropropion-

säure sei. Die Versuche konnten damals aber nicht mit der gewünschten Schärfe zu einem zweifellosen Resultate geführt werden und deshalb hat Vf. den Gegenstand von Neuem aufgenommen. Die Versuche haben nun gezeigt, dass die aus Butyron und Salpetersäure entstehende Säure nicht Nitropropionsäure ist, indem sie weder die Zusammensetzung noch die Eigenschaften derselben besitzt. Vf. giebt ihr, um ihre Abstammung von der Propionsäure, ihr allgemeines Verhalten, besonders aber ihre charakteristische Spaltung zu bezeichnen, jetzt den Namen *propylsalpetrige Säure* (ac. propylnitreux). Uebereinstimmende Analysen der freien Säure sowie mehrere Salze führten zu folgenden Formeln:

$C_3H_5N_2O_4,H$	$C_3H_5N_2O_4,H_4N$	$C_3H_5N_2O_4,K$	$C_3H_5N_2O_4,Ag$
Propylsalpetr. Säure	Ammoniumsalz	Kaliumsalz	Silbersalz.

Diese Formeln stimmen genau mit der Zusammensetzung des *Dinitropropans* und seiner Derivate überein, welches TER MEER (1875. 675) nach den synthetischen Methoden von V. MEYER erhalten hat. Obwohl Vf. nicht in der Lage war, beide Verbindungen direct mit einander zu vergleichen, so erscheint ihm doch die Identität derselben unzweifelhaft. MEYER und TER MEER drücken die Constitution dieser Säure durch die Formel $CH_3—CH_2—C<^{NO_2}_{NO_2}$ aus. Hiergegen bemerkt Verf., dass die Gegenwart von zwei NO_2-Gruppen, welche direct durch ihren Stickstoff mit Kohlenstoff verbunden sind, sich schwer mit den charakteristischen Eigenschaften der Verbindung verträgt. Es ist wahrscheinlicher, dass hier ein Nitroderivat vorliegt, welches den Rest O,NO der salpetrigen Säure oder eine zweiatomige Gruppe derselben Natur an Stelle von 2 Wasserstoffatomen im Propan substituirt enthält. Zwar hat MEYER die Existenz der Gruppe NO_2 in dem Monobromnitropropan, von welchem TER MEER bei seinen Synthesen ausging, ausser Zweifel gestellt; aber könnte es nicht wahrscheinlich sein, dass das alkoholische Kali, dessen Einwirkung auf eine grosse Zahl nitrirter Körper so markirt ist, in diesem Falle eine moleculare Umlagerung veranlassen könnte, welche die Entstehung des Salpetrigsäurerestes zur Folge hat? Die Constitution, welche Vf. dieser Säure ertheilt, erklärt alle ihre Reactionen auf das Natürlichste. Wie das Ammoniumnitrit zersetzt sich das Ammoniumpropylnitrit unter Entwickelung von reinem Stickstoffe; durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam und Schwefelsäure) geht die propylsalpetrige Säure in Propionsäure und Hydroxylamin über:

$$CH_3—CH_2—C<^{(ONO)_2}_{H} + 6H = CH_3—CH_2—COOH + 2N(OH)H_2.$$

Endlich spaltet sie sich mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Propionsäure und Stickoxyd. Uebrigens entwickelt die reine Säure bei der Destillation Stickoxyd und die theilweise Zersetzung, welche hierdurch eintritt, muss nothwendig den Siedepunkt erniedrigen (188,5° beobachtet, 191,9° corr.) — Die übrigen Ketone verhalten sich gegen Salpetersäure wie das Butyron und geben Verbindungen, welche der propylsalpetrigen Säure homolog sind. Diese Bildungsweise ist daher eine allgemeine. Das *Propion*, $C_2H_5—CO—C_2H_5$, giebt mit Salpetersäure behandelt *äthylsalpetrige Säure*, $C_2H_4N_2O_4$, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften des Dinitroäthans hat; sein Kaliumsalz, welches schön gelb ist, färbt sich im Lichte roth und nimmt in der Dunkelheit seine ursprüngliche Farbe wieder an. Gewöhnliches Aceton wird von Salpetersäure mit äusserster Heftigkeit angegriffen; nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln gelang es zum ersten Gliede der Reihe, zur *methylsalpetrigen Säure*, $CH_3N_2O_4$, zu gelangen, welche eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit ist. Das Silbersalz hat die Zusammensetzung CHN_2O_4Ag. Bei gemischten Ketonen scheint sich der Salpetrigsäurerest vorwaltend mit dem höheren alkoholischen Radicale zu verbinden. So giebt das Methylpropylketon, $CH_3—CO—C_3H_7$, wie das Butyron *propylsalpetrige Säure*, und analog verhält sich das Methylpelargonylketon (Rautenöl), $CH_3—CO—C_9H_{19}$, denn offenbar ist die im Jahre 1852 durch CHIOZZA (1853. 56) erhaltene nitrirte Säure, welche Vf. als eine Verbindung von Pelargonsäure mit Stickoxyd betrachtet, nichts Anderes als *Nonyl-* oder *Pelargonylsalpetrige Säure*. (C. r. **86**. 1405.)

M. Conrad und **L. Limpach**, Ueber eine *verbesserte Darstellungsmethode einfach und zweifach organisch substituirter Acetessigester*. Die Vff. fanden, dass man zur Darstellung des Natracetessigesters nicht nöthig hat, das Alkalimetall auf den mit Benzol gemischten Aether einwirken zu lassen, sondern dass man sich statt dessen mit grossem Vortheile einer alkoholischen Natriumäthylatlösung bedienen kann. Unter Wärmeentwickelung bildet sich sofort der Natracetessigester, so dass unmittelbar darauf das organische Haloid hinzugefügt werden kann. In alkoholischer Lösung verlaufen die Umsetzungen ausserordentlich leicht, so dass man mit beliebig grossen Quantitäten arbeiten kann, in vielen Fällen gar nicht zu erwärmen braucht, ja oft anfänglich abkühlen muss. Soll z. B. Acetessigester in einen seiner einfach substituirten Derivate übergeführt werden, so wird die der abgewogenen Menge äquivalente Natriummenge im zehn- bis zwölffachen Gewichte käuflichen absoluten

Alkohols gelöst, nach eingetretener Abkühlung der Acetessigester zugegeben und unmittelbar darauf die Halogenverbindung des einzuführenden organischen Restes zugesetzt. Je nach der geringeren oder grösseren Energie der nun unter Abscheidung von Natriumhaloid ablaufenden Zersetzung unterstützt man dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade, oder lässt sie freiwillig vor sich gehen, oder mässigt sie durch Abkühlen. Im letzteren Falle kann es sich empfehlen, nicht die ganze Menge des organischen Haloids auf einmal zuzusetzen, sondern dieselbe in mehreren Portionen zufliessen zu lassen und und jedesmal abzuwarten, bis die erste heftige Reaction vorüber ist. Den Punkt vollendeter Umsetzung erkennt man sehr genau mit Hülfe rothen Lackmuspapieres, welches durch einen Tropfen der Lösung auch auf Zusatz von Wasser nicht mehr deutlich blau gefärbt werden darf. Ist das Ende der Reaction erreicht, so destillirt man aus dem Wasserbade die Hauptmenge des Alkohols ab, fügt zum Rückstande Wasser bis zur Lösung des gebildeten Natriumhaloides u. unterwirft das obenauf schwimmende Oel der fractionirten Destillation. Schmierige, entweder nur bei sehr hohen Temperaturen oder gar nicht destillirbare Nebenproducte werden in der Regel nur in minimen Spuren erhalten. Der auf diese Weise rein dargestellte einfach organisch substituirte Acetessigester kann auf gleichem Wege in einen zweifach substituirten umgewandelt werden. Soll aber das zuerst eingeführte Radical zum zweiten Male incorporirt werden, so ist die Reindarstellung des einfach substituirten Derivates häufig nicht erforderlich. Nach Ablauf der ersten Phase der Synthese lässt man sogleich die zweite folgen, indem man noch einmal die Auflösung einer der ersten gleichen Natriummenge in 10 Thln. Alkohol und unmittelbar darnach wieder die äquivalente Menge des organischen Haloïdes zusetzt. Ja in gewiss zahlreichen Fällen kann man den Acetessigester sofort mit der Auflösung von 2 Atomen Natrium in Alkohol und gleich darauf mit 2 Mol. des organischen Haloïdes vermischen und nach Eintritt der Neutralität, Verflüchtigung der Hauptmenge des Alkoholes und Wasserzusatz den ölig abgeschiedenen disubstituirten Acetessigester rein herausfractioniren. Als Belege für die Anwendbarkeit der Methode theilen die Vff. die Darstellung des Aethyl- und Diäthylacetessigesters und des Acetsuccinsäureesters mit. Wislicenus knüpft daran die Bemerkung, dass sich die Methode in seinem Laboratorium nach häufiger Anwendung als eine ganz vorzügliche erwiesen hat; es seien nach derselben in früher nie erzielten Ausbeuten u. in kürzester Zeit ausser den schon genannten Präparaten noch folgende dargestellt worden: Methylacetessigester, Aethylmethylacetessigester, Allyl-, Diallyl- und Isopropylacetessigester, ferner α-Aethyl- und β-Methylacetsuccinsäureester und von neuen Verbindungen namentlich der Octylacetessigester. Nicht anwendbar scheint die Methode für die Darstellung der Acetmalonsäureester zu sein, von denen man beim Zusammenbringen von einfachen oder monosubstituirten Acetessigestern mit Natriumäthylat und Chlorkohlensäureester meist keine Spur erhält. (Ann. Chem. **192**. 153.)

C. Huggenberg, Ueber *α-Aethylacetsuccinsäureester* und *Aethylsuccinsäure*. Natracetsuccinsäureester setzt sich mit Aethyljodür leicht unter Abscheidung von Jodnatrium in α-Aethylacetsuccinsäureester um (1875. 722). Wird letzterer mit alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden lang gekocht, so spaltet er sich in Essigsäure und Aethylbernsteinsäure. Von dieser wurden mehrere Salze, sowie der Aethylester dargestellt. — Bei der Spaltung mit Kali war aber zugleich auch Kohlensäure aufgetreten und es musste demnach eine Ketons. gebildet worden sein. Es wurde auch in der That aus dem Reactionsproducte ausser Essigsäure noch eine andere organische Säure erhalten, deren Menge aber so gering war, dass sie zu einer genaueren Untersuchung nicht ausreichte. Doch ist nach dem ganzen Verhalten derselben nicht zweifelhaft, dass sie die der Acetopropionsäure homologe *β-Acetopentylsäure*, $\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_2\end{matrix}\right\}CH.CH_2.CO.OH$, war. (Ann. Chem. **192**. 146.)

H. Klinger, Ueber *Thialdehyde*. III. (Vgl. S. 38.) Weitere Mittheilungen über den α- und β-Acetthialdehyd. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1023.)

T. H. Norton und **J. Tscherniak,** Ueber das *Monochloräthylacetamid*. Vor 2 Jahren hat Tscherniak gezeigt, dass das Dichloräthylamin von Wurtz sich von den meisten gechlorten Verbindungen durch die Stellung unterscheidet, welche das Chlor in seinem Molekül einnimmt (1876. 243). Die Einwirkung von Zinkäthyl, wodurch das Dichloräthylamin in Triäthylamin umgewandelt wird, beweist, dass die beiden Chloratome direct mit Stickstoff verbunden sind u. dass das Dichloräthylamin so zu sagen ein Aethylderivat des Chlorstickstoffes ist. Die Vff. haben jetzt, um den Kreis dieser Erscheinungen noch zu erweitern, die Einwirkung der Halogene auf das Aethylacetamid studirt. Diese Untersuchung hat nicht so glatte Resultate ergeben, wie man erwartete, doch stellen sie die Existenz monosubstituirter Körper, in denen der Stickstoff direct 1 Atom Brom oder Chlor fixirt, ausser Zweifel. Das Aethylacetamid wurde dargestellt, indem man ein Gemenge von Essigäther und Aethylamin (in wässeriger Lösung von 33 p. c.) mehrere Wochen lang sich selbst überliess und dann der fractionirten Destillation unterwarf. Man erhielt so beinahe 85 p. c. von der berechneten Ausbeute an reinem Aethylacetamid. Die Einwirkung von trocknem Chlor auf diesen Körper ist sehr heftig. Die Flüssigkeit erhitzt sich schnell, verdickt sich und bald wird es unmöglich die Reaction zu mässigen. Wenn man aber von Anfang an mit

einer Kältemischung umgiebt, so lässt sich ein ganzes Molekül Chlor und selbst noch mehr zur Absorption bringen, sobald man nur Sorge trägt, das Chlor nicht so rasch zutreten zu lassen, wodurch sogar Explosionen hervorgerufen werden könnten. Es bildet sich hierbei keine Salzsäure. Man thut gut, nicht mehr als 50g auf ein Mal in Arbeit zu nehmen, und den Ballon von Zeit zu Zeit zu wägen. Man hört mit der Einleitung von Chlor auf, sobald das Gewicht um so viel zugenommen hat, als 1 Mol. Chlor für 1 Mol. Aethylacetamid entspricht. Das Reactionsproduct ist eine grüne Flüssigkeit von starkem Chlorgeruche u. löslich in Wasser, wobei sich etwas Chlor entwickelt. Die Vff. lösten sie in Eiswasser auf und setzten kohlens. Kali in kleinen Mengen zu. Unter Entwickelung von Kohlensäure scheidet sich eine ölige aufschwimmende Schicht ab. Diese wurde getrennt, durch kohlensaures Kali getrocknet und sofort analysirt, wobei sich ergab, dass dieses Oel ein Gemenge von Aethylacetamid und 81,37 p. c. Chloräthylacetamid war. Letzteres rein zu erhalten ist sehr schwierig. Doch wurde ein daran noch reicheres Gemenge erhalten, indem man die Flüssigkeit in wenig mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löste und mit Aether schüttelte. Die ätherische Lösung gab nach dem Trocknen mittels kohlens. Kaliums und Abdampfen im Wasserbade einen Rückstand, welcher 26,14 p. c. Chlor enthielt, was einem Gehalte von 90 p. c. Monochloracetamid entspricht. In diesem Zustande bildet das Präparat eine ziemlich bewegliche neutrale Flüssigkeit von reizendem, schwach campherartigen Geruche, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aus der wässerigen Lösung durch kohlens. Kalium abscheidbar, ohne Zersetzung nicht destillirbar, unter Bildung von Aethylacetamid und condensirten Producten bald dick werdend u. durch Natron unter Bildung von Chloroform, Dichloräthylamin, Aethylcarbylamin und etwas Aethylamin beim Kochen zersetzbar. Durch Einwirkung von Brom giebt das Aethylacetamid analoge Producte. Das Brom löst sich darin ohne Wärmeentwickelung; erhitzt man aber ein Gemenge von Chloracetamid u. einer Lösung von Brom in Bromkalium im Wasserbade, so scheidet sich ein schweres, roth gefärbtes Oel ab, welches offenbar ein sehr wenig beständiges Additionsproduct ist und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur dissociirt. Durch kohlens. Kalium wird es in wässeriger Lösung unter Abscheidung eines gelblichen Oeles zersetzt, welches ein Gemenge von Aethylacetamid und Monobromäthylacetamid ist. Dieses letztere ist in allen Punkten dem Chlorproducte analog; es unterscheidet sich davon nur durch seine grössere Dichte, indem es in einer mässig concentrirten Lösung von kohlens. Kalium untersinkt. (C. r. **86**. 1409.)

O. Hesse, Ueber *Glykose*. Forts. der früheren Versuche (1875. 225). Ueber den Schmelzpunkt und das Verhalten der Glykose zu polarisirtem Lichte. (Ann. Chem. **192**. 169.)

W. H. Perkin, Ueber einige neue *Derivate des Anisols*. (J. Chem. Soc. **33**. 211; C.-Bl. 1878. 339.)

Jul. Jobst und **O. Hesse**, Ueber einen *neuen Bestandtheil der Cotorinden*. Dieser ist eine im Pflanzenreiche bisher noch nicht aufgefundene Säure, $C_8H_6O_4$, welche mit Basen wohl charakterisirte Salze bildet. Sie ist einbasisch und wie eine genauere Untersuchung ergeben hat, identisch mit der *Piperonylsäure*. Durch Einwirkung von Schwefelsäure erhält man daraus Protocatechusäure: $C_8H_6O_4 = C + C_7H_6O_4$; mit Salpetersäure dagegen giebt sie, wie schon Fittig und Mielck gefunden haben, wenn das Kochen längere Zeit unterhalten wird, Oxalsäure und Kohlensäure; setzt man das Kochen aber nur wenige Minuten fort, so erhält man *Nitropiperonylsäure*, $C_8H_5(NO_2)O_4$, welche als Methylennitroprotocatechusäure aufzufassen ist, und zugleich *Methylenmononitrobrenzcatechin*, $C_7H_5(NO_2)O_2$. Trägt man die Piperonylsäure in abgekühlte rauchende Salpetersäure, so entsteht *Methylendinitrobrenzcatechin*, $C_7H_4(NO_2)_2O_2$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1031.)

S. Gabriel u. **A. Michael,** Ueber die *Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride*. 4. Mitth. (Vergl. S. 149.) I. *Derivate der Phtalylessigsäure*: 8. Untersuchung des *gelben Körpers* C_9H_4O. Der bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure entstehende gelbe Körper, welchem früher (1877. 741) die obige Formel gegeben wurde, geht beim Schmelzen mit Kali unter Aufnahme von H_2O in eine weisse krystallinische Verbindung $C_9H_6O_2$ über, welche saurer Natur ist und mit Basen Salze bildet; diese giebt beim Destilliren über schwach glühendem Kalk Triphenylbenzol, $C_{24}H_{18}$, und deshalb muss die Formel der Säure verdreifacht werden, also $C_{27}H_{18}O_6$ sein, wonach sie sich zu der der *Phenyltribensoësäure*, $C_6\left|\begin{matrix}(C_6H_4.COOH)_3\\H_3\end{matrix}\right.$, auflöst. Der gelbe Körper aber, welcher $3H_2O$ weniger enthält als die Säure, wird, wenn man den zweiwerthigen Rest $(C_6H_4.CO)''$ Benzoylen nennen will, als *Ortho-Tribenzoylenbenzol*, $C_6^{VI}.(C_6H_4.CO)_3^{II}$, bezeichnet werden können. — 9. *Bromirung von Acetophenoncarbonsäure*. Lässt man feuchtes Brom auf Phtalylessigsäure einwirken, so erhält man dreifach bromirte Acetophenoncarbonsäure, $CBr_3.CO.C_6H_4.COOH$, dagegen führt die Einwirkung von Brom auf fertig gebildete Acetophenoncarbonsäure nicht bis zur Bildung eines Triderivates. Es entsteht vielmehr die Verbindung $C_6H_4(CO_2)CHBr$, welche als *Brommethylenphtalyl* oder *Brommethylenphenylendiketon* aufzufassen ist. Eine Entfernung des Broms aus letzterem durch reducirende Mittel, um dadurch zu dem Methylenphtalyl, $C_9H_6O_2$, zu gelangen, erwies sich als unausführbar; dagegen wurde ein bromfreier Körper aus einem bei der Darstellung gewonnenen öligen Nebenproducte

erhalten, dessen Zusammensetzung aber $C_6H_6O_3$ ist. Seine Constitutionsformel ist wahrscheinlich $C_6H_4<^{CO.CH_2}_{CO}>O$. Durch Digeriren des Brommethylenphtalyls mit Brom in Chloroform wurde das Dibromür des Brommethylenphtalyls, $C_9H_5BrO_3.Br_2$, erhalten.

III. *Einwirkung von Natriumpropionat auf ein Gemisch von Phtalsäure und Propionsäureanhydrid.* Hierbei entsteht die der Phtalylessigsäure homologe *Phtalylpropionsäure*, $C_{11}H_8O_4$, nach der Gleichung

$$C_6H_4(CO)_2O + (C_2H_5CO)_2O = C_2H_5.COOH + C_6H_4.(CO)_2.C_2H_3.COOH.$$

Diese giebt mit Ammoniak *Phtalylpropionamid*, $C_{11}H_7O_3.NH_2$, beim Kochen mit überschüssigem Alkali *Propiophenoncarbonsäure*, $COOH.C_6H_4.COC_2H_5$, homolog der auf analoge Weise entstehenden Acetophenoncarbonsäure und geht endlich durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in Orthopropylbenzoësäure, $C_6H_4<^{CH_2.CH_2.CH_3}_{COOH}$ über.

IV. *Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure.* Hierbei entsteht (ohne dass das Natriumacetat verändert wird) ein Körper $C_{15}H_{10}O_2$ nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.CH_2.COOH = CO_2 + H_2O + C_6H_4(CO)_2CH.C_6H_5,$$

welcher isomer mit dem Methylanthrachinon ist, aber als *Benzylidenphtalyl* oder *Benzylidenphenylendiketon* aufzufassen ist. 1. *Verhalten des Benzylidenphtalyls gegen Alkalien.* Hierbei entsteht unter Aufnahme von $2H_2O$ eine Säure $C_{15}H_{14}O_4$, welche als *Ortho-Desoxybenzoincarbonsäure*, $C_6H_4<^{CO.CH_2.C_6H_5}_{COOH}$ + 1 aq, aufzufassen ist. — 2. *Verhalten der o-Desoxybenzoincarbonsäure gegen Jodwasserstoffsäure.* Durch Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhält man *o-Dibenzylcarbonsäure*, $C_6H_4<^{CH_2.CH_2.C_6H_5}_{COOH}$, welche mit der von Wurtz durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Chlorkohlensäure erhaltenen Verbindung isomer ist. — 3. *Verhalten der o-Desoxybenzoincarbonsäure gegen Natriumamalgam.* Diese Reaction giebt ein Product von der Formel $C_{15}H_{12}O_3$, welches man als das *lactidartige Anhydrid der o-Toluylenhydratcarbonsäure*, $C_6H_4<^{CH}_{CO}>O$ $-CH_2.C_6H_5$ ansehen muss. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1007.)

D. Cochin, Ueber einige *Verbindungen des Platins.* Bekanntlich vermag das Phosphorplatinchlorür, $PtCl_2.PCl_3$, noch ein zweites Molekül Phosphorchlorür zu fixiren und damit Diphosphorplatinchlorür, $PtCl_2.2PCl_3$, zu bilden. Vf. hat die umgekehrte Verbindung, $PCl_3.2PtCl_2$, das Diplatinphosphorchlorür dargestellt, indem er trocknes Platinchlorür mit geschmolzenem Diphosphorplatinchlorür in äquivalenten Mengen mischte. Die neue Verbindung löst sich in Alkohol und giebt damit einen Aether nach der Gleichung:

$$2PtCl_2.PCl_3 + 3C_2H_5.OH = 3HCl + 2(PtCl_2)P(OC_2H_5)_3.$$

Derselbe zersetzt sich mit Aminen: er giebt mit Anilin die Verbindung $Pt(C_6H_6N)_2.P(OC_2H_5)_3$, 2HCl, und mit Toluidin $Pt(C_7H_8N_2).P(OC_2H_5)_3,2HCl$. Diese beiden Chlorhydrate sind von Schützenberger untersucht. Neben ihnen entsteht bei der genannten Einwirkung noch die phosphorfreie Verbindung $PtCl_2.2(C_6H_7N)$, resp. $PtCl_2.2(C_7H_9N)$. Vf. hat ferner versucht Anilin und Toluidin mit dem Diphosphorplatinäthyl- und -methyläther zu verbinden und hat deshalb die Versuche von Sch. mit den einfachen Phosphorplatinäthern fortgesetzt. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen erhalten:

1. Aus Diphosphorplatinäthyläther und Anilin: $Pt(C_6H_6N)_2[P(OC_2H_5)_3]_2,2HCl$;
2. aus Diphosphorplatinäthyläther und Toluidin: $Pt(C_7H_8N)_2[P(OC_2H_5)_3]_2,2HCl$;
3. aus Diphosphorplatinmethyläther und Anilin: $Pt(C_6H_6N)_2[P(OCH_3)_3]_2,2HCl$;
4. aus Diphosphorplatinmethyläther und Toluidin: $Pt(C_7H_8N)_2[P(OCH_3)_3]_2,2HCl$.

(C. r. **86**. 1402.)

C. R. A. Wright und **A. P. Luff,** Ueber die *Alkaloide von Aconitum Ferox.* (J. Chem. Soc. **33**. 151; C.-Bl. 1878. 215.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Ch. A. Burghardt, Ueber die *künstliche Darstellung des Atacamits.* Eine Verbindung von der Formel $Cu_4O_3Cl_2 + 3H_2O$, welche mit der von Berthier dem Atacamit gegebenen Formel übereinstimmt, erhielt Verf., indem er eine Lösung von unterchlorigs. Calcium zu einer überschüssigen Lösung von Kupfersulphat setzte und die Mischung so lange kochte, bis ein apfelgrüner Niederschlag entstand. Dieser stimmt in seiner Zusammensetzung mit der obigen Formel überein. Eine andere Verbindung von der Zusammensetzung des Atacamits von Copiapo, $(Cu_4O_3Cl_2)_2 + 9H_2O$, wurde erhalten, indem man Kupferoxydul mit einer conc. Lösung von Chlornatrium einige Tage lang unter häufigem Umrühren stehen liess, wodurch eine reichliche Menge des Oxyduls in Lösung geht. Diese Lösung zersetzt

sich bald unter Abscheidung eines unlöslichen grünen Niederschlages, welcher die obige Zusammensetzung hat. (Chem. N. **37**. 215.)

R. Fresenius, *Chemische Untersuchung der warmen Quellen zu Schlangenbad.* Von den sechs namentlich aufgeführten Quellen wurde nur eine, die Schachtquelle, quantitativ untersucht, mit folgenden Resultaten:

a. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	Die kohlensaure Salze berechnet: als einfache Carbonate:	als Dicarbonate:
Schwefelsaures Kali	0,013860	0.013860 p. m.
Chlorkalium	0,009016	0,009016
Chlornatrium	0,270480	0,270489
Bromnatrium	0,000112	0,000112
Phosphorsaures Natron	0,000134	0,000134
Kohlensaures Natron	0,001502	0,002125
„ Lithion	0,002627	0,004188
„ Kalk	0,038405	0,055303
„ Strontian	0,000331	0,000430
„ Magnesia	0,008791	0,013396
Kieselsäure	0,033351	0,033351
Summe:	0,378618	0,402404 p. m.
Kohlensäure mit den einfachen Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden	0,023786	—
Kohlensäure völlig freie	0,042072	0,042072
Stickstoff	0,012320	0,012320
Sauerstoff	0,004101	0,004101
Summe aller Bestandtheile:	0,460897	0,460897 p. m.

b. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Chlorcäsium, Chlorubidium, borsaures Natron, salpeters. Natron, Jodnatrium, kohlensaurer Baryt, kohlens. Eisenoxydul. Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a. die völlig freie Kohlensäure in 1000 ccm Wasser . . 23,77 ccm
b. die freie und halb gebundene Kohlens. in 1000 ccm Wasser 37,21
c. der Stickstoff in 1000 ccm Wasser 10,93
d. der Sauerstoff in 1000 ccm Wasser . . . . . 3,19.

Die übrigen Quellen zeigten ganz denselben Charakter und dieselben Reactionen. Schliesslich giebt Vf. eine Vergleichung dieser Analysen mit früheren. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **17**. 306.)

J. Kraus, Ueber das *Trinkwasser Husum's.* (Arch. Pharm. [3] **12**. 515.)

7. Analytische Chemie.

A. Millot und **Maquenne**, *Volumetrische Bestimmung des Arsens.* Aus ihrer neutralen oder schwach essigsauren Lösung wird die Arsensäure durch essigs. Uran bei Siedehitze vollständig gefällt. Setzt man das Reagens tropfenweise hinzu, so erkennt man den Endpunkt der Reaction dadurch, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit Kaliumeisencyanür auf einem Porcellanteller eine braune Färbung giebt. Die Uranlösung wird direct durch eine Arsensäurelösung titrirt. Verf. empfiehlt eine Lösung, welche im Liter 20 g essigs. Uran enthält. 1 ccm hiervon entspricht ungefähr 5 mg Arsensäure. Die Lösungen des essigs. Natrons und Kaliumeisencyanürs sind dieselben wie die zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzten. Bedingung für die Ausführbarkeit der Methode ist, dass keine Basen vorhanden sind, mit denen die Arsensäure in schwach essigs. Lösung unlösliche Salze giebt. Man erreicht dies leicht, indem man die Substanz im Marsh'schen Apparate zersetzt u. den Schwefelwasserstoff in reine rauchende Salpetersäure leitet. Diese wird dann zur Trockne gedampft und man erhält im Rückstande das Arsen als Arsensäure, welche man in 10 ccm essigs. Natron auflöst und ohne Weiteres mit Uran titrirt. War das Arsen mit Antimon gemengt, so scheidet sich letzteres beim Eindampfen ab und stört die Bestimmung nicht im geringsten. Diese Methode lässt sich in allen Fällen zur Bestimmung des Arsens anwenden, und die Vff. haben sie mit Vortheil zur Analyse der Mineralwasser benutzt. (C. r. **86**. 1404.)

R. v. Wagner, Ueber den *Nachweis der Holzsubstanz durch Phloroglucin.* Die unlängst von Wiesner (S. 312) gemachte Beobachtung, dass der Nachweis des Holzstoffes, z. B. im Papiere, durch Phloroglucin und Salzsäure erfolgen könne, ist von hohem techno-

logischen Interesse. Die Probe ist eine scharfe, leicht auszuführende und in den meisten Fällen zutreffende; doch sind, damit in der That das Resultat der Versuche von praktischem Werthe sei, einige Umstände nicht ausser Acht zu lassen. Der Nachweis von Holz im Papiere gelingt durch Phloroglucin und Salzsäure bei Vorhandensein von geschliffenem Holzstoffe zuverlässig, dagegen nicht bei Cellulose, nachdem dieselbe die in den Cellulosefabriken übliche Behandlung mit Natronlauge, das Zertheilen der Fasern in dem Holländer und die Chlorbleiche durchgemacht hat. Die rohen Späne der Coniferenhölzer geben selbstverständlich mit Phloroglucin und Salzsäure eine violette Färbung. Bei seiner vom Vf. im Jahre 1851 ausgeführten Arbeit über die Zersetzungsproducte des Maclurins (der Moringerbsäure) beobachtete Verf., dass das Gelbholz (von Maclura tinctora) mit conc. Salzsäure befeuchtet eine intensiv rothe oder violette Färbung annehme. Diese Färbung hat im Lichte der heutigen organischen Chemie besehen, nichts auffallendes, da die nahen Beziehungen des Maclurins zum Phloroglucin festgestellt sind. Ueberraschend ist dagegen der Umstand, dass Fichten-, Föhren- und Tannenholz mit conc. Salzsäure befeuchtet u. dann dem Sonnenlichte ausgesetzt (ohne Phloroglucin) eine violette Färbung annimmt. Die von Runge herrührende Reaction auf Phenol mit Hülfe eines Spanes von harzhaltigem Holze und Salzsäure ist trotz ihrer Unsicherheit vielleicht doch in gewissen Fällen zur Erkennung von Holzsubstanz anwendbar. Ist doch genau genommen die Wiesner'sche Probe im Wesentlichen eine Modification der von Runge herrührenden; beide gehen vom Phenol aus, nur verwendet Runge die gewöhnliche Carbolsäure, während Wiesner ein dreiatomiges Phenol, das nicht ganz leicht zu beschaffende Phloroglucin, benutzt. (Pol. J. 228. 173.)

Zur Kenntniss des Erdöles,

von

Ferd. Fischer.

Geschichte. Nach Herodot wurde das Erdöl der Insel Zante, von ihm Pissasphaltum genannt, zum Einbalsamiren der Leichname gebraucht. Plutarch berichtet über den brennenden Erdölsee bei Ekbatana; Plinius und Dioscorides schreiben, dass das Petroleum von Agrigent in Sicilien von den Einwohnern zur Beleuchtung benutzt werde (vergl. Polyt. Journ. 178. 107). Die hannoverschen Erdölquellen sind wahrscheinlich schon den ersten Ansiedlern dieser Gegend bekannt gewesen; aus einigen derselben wird seit 500 Jahren das zu Wagenschmiere und als Arzneimittel verwendete Steinöl (Oleum petrae) gewonnen (Pol. J. 5. 124). Auch das Vorkommen des Petroleums in Galizien, Rangoon, Baku ist seit Jahrhunderten bekannt (vergl. Leonhardi, Macquer's chymisches Wörterbuch, 2. Thl., Leipzig 1788, 193); aber erst, nachdem am 27. August 1859 auf den Vorschlag von G. H. Bissel, die unterirdischen Oeladern mittels artesischer Brunnen anzuzapfen, von Drake das erste Bohrloch bei Titusville niedergebracht war, wurde der grosse Werth desselben allgemein erkannt.

Vor mehreren Jahren fand man in der Nähe von Titusville runde, bis 9 m tiefe und 2 m weite Schächte, welche ausgezimmert und so tief abgesenkt waren, bis sie eine Erdöl führende Kluft erreichten. Dieselben waren meist mit Erde ausgefüllt u. mit Humus bedeckt, in welchem sich die Wurzeln sehr alter Bäume ausbreiteten, so dass diese bergmännischen Unternehmungen vor mehr als 500 Jahren im Betriebe gewesen sein mussten. Aehnliche Reste einstiger bergmännischer Thätigkeit findet man in Ohio u. Canada (H. F. Wrigley: Special report on the petroleum of Pennsylvania, 1874. Berg- und hüttenm. Jahrb. 1876. 137. H. Höfer: Die Petroleumindustrie Nordamerikas, Wien 1877. Louis Simonin: Souvenirs de mes voyages aux Etat-Unis, Paris 1876. B. Kerl in Muspratt's Chemie, 3. Aufl. 5. 967). Nach Höfer müssen dieselben einem Volke zugeschrieben werden, welches vor den Indianern jene Gegenden bewohnte, das bereits das Kupfer am oberen See und die Bleierze bei Lexington ausbeutete, bemalte glasirte Geschirre hatte und unter dem der Gebrauch von Bronce zu Waffen und Schmuck bereits allgemein üblich war, welches

dann aber wieder vollständig verschwand. Auf einer Karte von 1670 ist nach Höfer in der Nähe des jetzigen Ortes Cuba (N.-Y.) „Fontaine de bitume" eingeschrieben u. auf einer Karte von 1755 ist an der Mündung des jetzigen Oil Creek in den Alleghanyfluss das Wort „Petroleum" eingezeichnet. Dieses pennsylvanische Erdölvorkommen wird zuerst von Charlevoix in seinem Journale Mai 1721 erwähnt; derselbe berichtet, dass nach Mittheilung des Capitäns de Joncaire an einem Hauptarme des Ohio, dem Alleghany, eine Quelle sei, welche eine ölartige Substanz führe, die zur Beruhigung von Schmerzen aller Art verwendet werde. Im Jahre 1750 berichtet dann der Commandant des Fort Duquesne, jetzt Pittsburg, an General Montcalm über eine Ceremonie der Seneca-Indianer, die jährlich zusammenkämen und das aus dem Boden sickernde Oel als Freudenfeuer anzündeten. Das durch Eintauchen von wollenen Decken oder Abschöpfen mit flachen Löffeln gewonnene Seneca-Oel wurde fast ausschliesslich als Heilmittel für Wunden u. dergl. verwendet und theuer bezahlt. Noch im Anfange dieses Jahrhunderts kostete 1 l Erdöl etwa 19 M. Der Preis für 1 l Oel ging in Pittsburg zwar rasch herunter, so dass er im Jahre 1843 nur noch 1 M. betrug; doch wurden immer nur verhältnissmässig geringe Mengen gewonnen, und mehrfache Versuche, das Oel in gewöhnlichen Lampen zu brennen, schlugen immer fehl.

Am Muskingumflusse wurden im Jahre 1814 zwei Brunnen zur Gewinnung von Salz gegraben; die Soole gab jedoch wegen des mit austretenden bituminösen Oeles ein völlig unbrauchbares Salz. Ein anderes Bohrloch gab im Jahre 1829 sogar so viel Oel, dass durch den Brand des ausfliessenden Petroleums umliegende Orte gefährdet wurden (Pol. J. **62.** 159). Inzwischen blühte in Deutschland und Oesterreich die Mineralölindustrie auf und auch in Amerika wurde im Jahre 1850 die erste Theerölfabrik eröffnet; dies führte zur Erfindung besonderer Lampen, wodurch der raschen Einführung des Erdöles als Leuchtstoff der Weg geebnet wurde. Als nun, wie erwähnt, Drake (Pol. J. **161.** 76; **162.** 399) am 27. August 1859 in 22 m Tiefe die erste ölführende Kluft eröffnete, die ihm täglich 40 hl Oel im Werthe von etwa 2200 M. lieferte, brach das Oelfieber los, welches noch gesteigert wurde, als Funk im Februar 1861 den ersten überfliessenden Brunnen in Pennsylvanien erhielt, der täglich 477 hl Oel lieferte, und seinen Höhepunkt erreichte, als der „Phillips Well" sogar täglich 3000 Fass (4770 hl) gab. Tausende strömten herbei, zahllose Bohrlöcher wurden durch Dampfkraft niedergebracht, in unbeschreiblich kurzer Zeit entstanden ganze Städte, es wurden ungeheuere Reichthümer erworben, aber auch wieder verloren, als in Folge der plötzlich auf 2,000000 Fässer (1 Fass oder Barrel 159 l) gesteigerten Production der Preis für 1 Fass an Ort und Stelle selbst auf 10 Cents heruntering, so dass aus vielen überfliessenden Brunnen das Erdöl in den nächsten Bach oder Fluss abgeleitet wurde. In Folge dieses ungeheuren Preisrückganges nahm die Anwendung des Erdöles rasch zu.

Die 38 Mineralölfabriken in den westlichen Hafenstädten, von denen 2 Albertit aus Neubraunschweig, die übrigen aber Bogheadkohle aus Schottland verarbeiteten, nahmen nun als Rohmaterial ausschliesslich Erdöl und führten bald grosse Mengen dieses neuen Leuchtmateriales unter der Bezeichnung Kerosin (Pol. J. **166.** 319), Pitt-Oel (vergl. Wagner's Jahresbericht 1862. 675), oder als raffinirtes Petroleum (vergl. Pol. J. **167.** 63) nach Europa aus. Entgegen der anfänglichen Ansicht von Ziurek (Pol. J. **166.** 77) u. Jacobi (Pol. J. **169.** 120), dass das amerikanische Erdöl der deutschen Mineralölindustrie keinen Abbruch thun würde, nahm die Einfuhr desselben derartig zu (vergl. Pol. J. **169.** 476; **171.** 467), dass fast nur die deutschen Braunkohlentheerfabriken die Concurrenz aushielten, um so mehr da nun auch die Lampen verbessert wurden (Pol. J. **167.** 460) und Marx (P. J. **166.** 348), Falk (P. J. **167.** 226) und Bolley (P. J. **169.** 130) zeigten, dass das gereinigte Erdöl eine grössere Leuchtkraft habe als Solaröl.

In Folge der gesteigerten Nachfrage hoben sich die Preise und damit auch die eingeschränkte Production wieder. Dies traf mit der Entdeckung zusammen, dass die Erdölablagerungen nicht, wie man bis zum Jahre 1866 geglaubt hatte, an die Richtung der oberirdischen Wasserläufe gebunden seien, sondern sich horizontal unter den Hügeln erstrecken u. daher mit dem Bohrer in einer Tiefe erreicht werden müssen, welche um so grösser wäre, je höher die Hügel sich erheben. Es wurden auf diese Weise im Jahre 1866 die Hügel Bennehoff, Pioneer und Stevenson, im Jahre 1867 die Hügel Tidioute und Triumph und im folgenden Jahre Pleasantville und Schambury mit Erfolg durchforscht. Alle diese Orte liegen nordöstlich oder nördlich von Franklin und werden unter der Bezeichnung „obere Oelregion" zusammengefasst; die „untere", südlich von Franklin gelegene, deren Oelschichten durchweg über 300 m tief liegen, wurde erst im October 1865 in Angriff genommen. Erst im J. 1868 wurde hier weiter gebohrt, und jetzt gehört diese Gegend zu den ölreichsten von Nordamerika. Im Jahre 1873 hat man im südlichen Theile derselben bei Karns-City die Oelschicht des sogen. dritten Sandsteines durchstossen und 21 m tiefer den vierten erreicht, aus welchem das 468 m tiefe Bohrloch täglich 400 Fass Rohöl liefert. Im März desselben Jahres wurde dann der sogen. Modoc-District erschlossen.

Im Bezirk Enniskillen (Canada), zwischen dem Eric- und Huron-See, gewann Williams bereits im Jahre 1857 etwas Naphta; nach den Erfolgen Drake's legte er Ende 1859 das erste Bohrloch an u. fand durch dasselbe auch bedeutende Mengen Erdöl. Nun wurden zahlreiche, 15 bis 40 m tiefe Bohrlöcher niedergetrieben, namentlich im Thale des Bear-Creek, so dass schon im Jahre 1860 etwa 15000 t Rohöl gewonnen wurden. Im folgenden Jahre erbohrte Shaw die erste fliessende Quelle, die täglich fast 2000 Fässer oder 300 t Oel lieferte. Ein 86 m tiefes Bohrloch von Black und Matheson gab sogar einen 7 m hohen Strahl u. in jeder Minute 8 Fässer Oel. Allein sowohl diese, wie auch die pennsylvanischen Oelquellen (Pol. J. 191. 88) versiegten in wenigen, durchschnittlich in 3 Jahren; die genannte ganze obere Oelregion Pennsylvaniens ist denn auch innerhalb 10 Jahre fast vollständig erschöpft worden (vergl. American Chemist 1871. 18; 1872. 409; 1875. 359).

Die beispiellosen Erfolge in Nordamerika lenkten die Aufmerksamkeit auch auf die Erdölvorkommen in Europa, zunächst auf das galizische Petroleum (Windakiewicz: Das Erdöl und Erdwachs in Galizien, Wien 1875. Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1875. 1. Strippelmann: Die Petroleumindustrie Oesterreich-Deutschlands, Leipzig 1878). Die Auffindung des Erdöles, Ropa genannt, scheint hier im 13. Jahrhundert erfolgt zu sein; im Jahre 1788 wird erwähnt, dass dasselbe in flachen Gruben gesammelt werde. Im J. 1848 brachten jüdische Geschäftsleute schwarzgrüne Ropa zu einem Apotheker in Lemberg, welches die Pharmaceuten Lukasiewicz und Zeh als rohes Bergöl erkannten, destillirten und als Steinöl in den Handel brachten. Es wurde fast ausschliesslich als Heilmittel verwendet; erst im Jahre 1853 gelang es ihnen, aus dem Rohöle ein zu Beleuchtungszwecken geeignetes Oeldestillat abzuscheiden. A. Schreiner u. L. Stiermann in Drohobicz übernahmen nun eine jährliche Lieferung von 10000 k Rohöl für die Nordbahn, und wurde durch diese Nachfrage die Förderung von Erdöl so vergrössert, dass die Bahn im Jahre 1859 bereits ihren ganzen Bedarf von etwa 55000 k aus Galizien beziehen konnte. Die amerikanischen Oelfunde gaben dieser Erdölindustrie erhöhten Aufschwung; noch im J. 1859 gelang es Heindl, das galizische Oel von dem durchdringenden Geruche zu befreien, 1863 errichtete Wagemann in Wien seine Raffinerie, und nun hob sich die Gewinnung von Steinöl und Ozokerit derart, dass sie jetzt 30000 t beträgt (vgl. Pol. J. 206. 237).

Als im Jahre 1862 das Erdöl auch in Russland eingeführt wurde, fasste ein pensionirter Gardeobrist Novosilzoff, in Erinnerung an die Beobachtung von Oelquellen, welche er 20 Jahre früher bei den Feldzügen im Kaukasus gemacht hatte,

den Entschluss, diese auszubeuten. Die ersten, mit 12 amerikanischen Bohr-Ingenieuren und Arbeitern ausgeführten Bohrungen im Taman-Districte hatten keinen Erfolg, obgleich sie innerhalb 2 Jahren 200,000 Rubel kosteten. Nun wurden die Amerikaner entlassen und die Bohrungen mit russischen Arbeitern fortgesetzt. Im Jahre 1865 wurde für das Unternehmen der Bohringenieur KIND, dann der Geologe HUGO HOFFMANN gewonnen. Am 4. Februar 1866 stiess der alte Werkführer PETERS bei einem Bohrversuche auf ein hartes Gestein; bald darauf erfolgten mehrere heftige Explosionen, welche das Bohrgerüst hoch in die Luft schleuderten, dann erschien ein Oelstrahl von Anfangs etwa 50 m Höhe. Nachdem dann dieses Bohrloch von KIND etwas tiefer gebohrt war, lieferte es täglich über 800 t oder jährlich für 8760000 Rubel Oel (Wochenschrift für Oel- und Fettwaaren 1878. 159).

Vorkommen. Von den Erdölvorkommen in Deutschland versprechen namentlich die in der Provinz Hannover von grosser Bedeutung zu werden. Aus dem Alluvialsande von Wieze bei Celle wird seit etwa 500 Jahren Erdöl ausgewaschen. Von den vorhandenen 8 Gruben ist nach MEYN (Tagebl. der 49. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, 1876. 37. Vergl. WAGNER'S Jahresbericht 1862. 668; 1874. 977) jetzt nur noch eine im Betriebe, und zwar werden aus 40 cbm Theersand jährlich etwa 10000 k Rohöl ausgewaschen. HARPER (Rapport géologique sur un gisement de pétrole dans le Hanôvre, Bruxelles 1872), der das hannoversche Erdöl für devonisch hält, schätzt die Menge des hier liegenden Erdöles auf 5,000000 t. Leider ist der Bohrversuch einer englischen Gesellschaft nur bis 120 m fortgeführt, obgleich hier Tiefbohrungen voraussichtlich erfolgreich sein würden. Bei dem nächsten Dorfe Steinvörde ist ein alter Petroleumbetrieb aufgegeben worden, weil der Sand Thon enthält, der das daraus gewaschene Oel zum Schmieren untauglich macht. Ein im vorigen Jahre ausgeführter Bohrversuch traf bei 78 m auf ein bedeutendes Steinsalzlager. Ein anderes nahe liegendes Erdölvorkommen wird wegen des zu hohen Grundwasserstandes nicht ausgenutzt. Das Erdöl beim Dorfe Hänigsen, Station Burgdorf, wird seit mehr als 300 Jahren mittels Binsen vom Wasser abgeschöpft, ähnlich wie es einst die Seneca-Indianer in Nordamerika thaten. Bei einem von einer belgischen Gesellschaft ausgeführten Bohrversuche wurden zunächst 7 m Theersand, zum Diluvium gehörend, dann 400 m steinsalzhaltiger Keupermergel aufgeschlossen. Bei dem Dorfe Klein Eddesse ist der Boden derartig mit Steinöl getränkt, dass durch dessen Verdunstung an der Oberfläche eine Schicht Asphalt entstanden war, die von der Hannoverschen Asphaltfabrik abgefahren und verarbeitet wurde. In einem nahe liegenden Steinbruche ist der Deistersandstein mit Erdöl getränkt. Auf den Wiesen bei den Dörfern Oedesse und Edemissen sammelt sich in sog. Fettlöchern oder Theerkuhlen Erdöl, welches abgeschöpft wird. Ein im Jahre 1874 von einer Hamburger Gesellschaft 80 m tief niedergebrachtes Bohrloch liefert täglich 120 bis 150 k Oel von 0,84 spec. Gew.; ältere, mit Wasser gefüllte Bohrlöcher geben täglich 4 bis 5 k von 0,92 spec. Gew. Jetzt wird von Ingenieur KLEISSEN aus Bremen weiter gebohrt. In der Nähe von Braunschweig sind auf dem sogen. Reitling etwa 30 Bohrlöcher von geringer Tiefe in den Jurathon niedergetrieben, die sämmtlich etwas Erdöl geben. Bei dem nahe liegenden Dorfe Hordorf quillt das Steinöl direct aus dem Boden. Bei Oberg, südlich von Peine, wurde ein kleines Bohrloch im Jurathone bis 120 m niedergebracht, welches 35 Fässer (5565 l) Erdöl lieferte, dann aber unbegreiflicher Weise aufgegeben wurde. Bei 75 m Tiefe fand ein heftiger Ausbruch brennbarer Gase statt, welcher die gesammten Bohrgebäude zerstörte; eine solche Gasansammlung deutet auf grossen Petroleumvorrath; noch heute entweichen aus dem Bohrloche brennbare Gase. Bei Oelsburg, in der Nähe der Ilseder Hütte, hat man intermittirende Erdölquellen beobachtet. Bei Sehnde (zwischen Hannover und Hildesheim) ist auf dem Gipfel des Theerberges seit alter Zeit eine Oelquelle bekannt. Zwei niedergebrachte Bohrlöcher, die bis zum Lias und Räth herunter

gehen, liefern wöchentlich 400 k Oel (vgl. Pol. J. **178.** 326; **180.** 167). In der Nähe von Hannover tritt in einem kleinen Brunnen, der im Thone (Senon) steht, etwas dunkles Oel zu Tage, das zu Wagenschmiere verwendet wird. Kaum 1 km davon liegt der bekannte Asphaltbruch von Limmer, welcher zum oberen Jura gehört. Ausserdem findet sich Asphalt bei Vorwohle im südlichen Hils und Bergtheer bei Verden (vgl. Berg- u. hüttenm.-Ztg. 1867. 288; 1870. 44). Auch die Bohrungen bei Heide in Holstein haben beträchtliche Mengen Erdöl nachgewiesen (vgl. Pol. J. **198.** 184). Die hier erschlossene, 300 m mächtige weisse Kreide enthält 13 p. c. Oel, so dass hier mindestens 15,000000 t Petroleum lagern. Es scheint somit die nordwestdeutsche Ebene einen Vorrath von Erdöl zu haben, der dem amerikanischen nicht nachsteht, und welcher volkswirthschaftlich mehr bedeutet als die Goldwäschereien Californiens.

Von sonstigen deutschen Erdölvorkommen sind zu erwähnen das Elsasser bei Hagenau (vgl. Pol. J. **207.** 176), Lobsam, Pechelbronn und Schwabweiler. Nach Le Bell (Comptes rendus 1871. **73.** 499) und Mosler (Katalog für die Bergwerks- und Hüttenproducte von Elsass-Lothringen für die Wiener Weltausstellung (Strassb. 1873. 23) ist hier namentlich der miocene Sand von dem Oele durchdrungen. Man gewinnt in Pechelbronn seit dem Jahre 1785, in Schwabweiler seit 1841 mittels 68 und 83 m tiefer Schächte sowohl das aussickernde dickflüssige Erdöl, als auch den ölhaltigen Sand, der in Schwabweiler abdestillirt wird. Geringe Mengen Oel finden sich auch am Tegernsee in Bayern und im Taunus.

In England ist Erdöl aufgefunden bei Alfreton und Coalbrookdale-Newcastle; in Frankreich bei Pzenas und Gabian und an den Abhängen der Sevennen; in der Schweiz bei Neufchatel; in Italien am nördlichen Abhange der Apenninen, in Modena, bei Marzolaro und Neiano de Rossio, bei Armiano, Ritorbido und Voghera, bei Tocco im Pescarathale am östlichen Abhange der Abruzzen (vergl. Pol. J. **180.** 167), welches Vorkommen den untersten Subappenninenschichten angehört, die der oberen Kreide unmittelbar aufgelagert sind; dann bei Agrigent auf Sicilien.

Für Oesterreich* ist besonders das galizische Erdöl wichtig (vergl. Pol. J. **156.** 464; **175.** 87; **189.** 271; **210.** 207). Nach v. Cotta (Pol. J. **181.** 153) erstreckt sich dieses Erdölgebiet in einer Breite von etwa 20 km durch ganz Galizien hindurch bis westlich nach Mähren und Schlesien, östlich in die Bukowina, Moldau und Walachei hinein. Strippelmann giebt eine Karte des galizischen Erdölvorkommens u. betont, dass als Hauptsammelplätze des galizischen Erdöles die Sandsteine und Conglomerate des zur Kreideformation gehörenden neocomen Karpathensandsteines, weniger die eocänen Schichten der Tertiärformation für Westgalizien, für Ostgalizien die miocänen Mergel, Thone und Sandsteine mit Steinsalzeinlagerungen zu bezeichnen sind. Im Westen in Rupniow, Modarko, Mencina, Klenczany, Ubiad, Klimkowka, Mogilno, Posadowa wird das Oel vorläufig nur aus eocänen Schichten gewonnen, in Librantowa und Starawies auch aus neocomen Karpathensandstein, in Wawrska, Ropa, Losie, Petna, Watkowa, Mrukowa, Samokleski, Pilgrzymka, Lencyny, Ciechlin, Ropica ruska, Mencina wielka, Mencina mala, Sekowa und Siary gewinnt man das Oel wieder aus eocänen Schichten, während Dominikowice, Kryg, Kobylanka, Lipinki, Libusza, Wojtowa, Pagorcyna, Harclowa das Oel bereits aus zwei neocomen Sandsteinzonen entnehmen.

Die etwa 3400 qkm umfassende Oelzone Westgaliziens beginnt nach Strippelmann (a. a. O. S. 6) an den äussersten westlichen, durch Oelspuren gekennzeichneten Orte Rupniow, wird gegen Süden begrenzt von Przyszowa, Neu- und Alt-Sandeck,

---

*Strippelmann: Petroleumindustrie, S. VIII u. 52—103. Berg- und hüttenm. Jahrbuch 1875. **8.** 4. Industrieblätter 1869. **6.** 112. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1866. 352. Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1873. 365. Wagner's Jahresber. 1862. 668; 1864. 672; 1866. 664; 1867. 727. Verhandlungen der geologischen Reichsanstalt 1871. 356. Jahresber. der Chemie 1871. 1189.

Klimkowka, Wotowic, Krempna; gegen Osten durch die den west- u. ostgalizischen Oelbezirk geographisch trennende Linie Krempna, Zmigrod, Lencyny, Jaslo, Szebnie; gegen Norden von Joslo aus durch das Ropathal bis Biecz u. von hieraus durch eine etwa 25 km von der südlichen Begrenzung rechtwinkelig entfernte und annähernd parallel laufende Linie, die in Rupniow-Tymbark die Westgrenze bildet. Die etwa 10000 qkm umfassende, fast 25 km breite Oelzone Ostgaliziens, die bis jetzt nicht ausgenutzt wird, schliesst gegen Westen an die östliche Begrenzungslinie der westgalizischen Oelzone an, verfolgt gegen Süden eine den Hochkarpathen parallel laufende Richtung bis nach Zubie und setzt sich von hier in die Bukowina fort. In der Bukowina selbst hat man bei Kimpolung, Briaza, Stulpekany und Watramoldowitza mehrfach durch 15 bis 40 m tiefe Schachte Erdöl gewonnen; ausserdem ist an vielen anderen Punkten Erdöl, meist mit Schraufit zusammen, nachgewiesen, während in Galizien dasselbe von Ozokerit begleitet ist.

An den südlichen Abhängen der Karpathen erstreckt sich in Ungarn ein Petroleumzug, der jedoch noch nicht ausgebeutet wird, festgestellt durch Erdöl in Kupfergruben des Grünsteinporphyrs, namentlich aber im Gebiete von Buch, Zemplin, Ungh-Bereg bis in die Marmaros und nach Siebenbürgen und Oesterreichisch-Schlesien. Erdöl ist ferner nachgewiesen in Niederösterreich, Salzburg, Kärnten, Tirol, Kroatien, Dalmatien, der Militärgrenze (vgl. Pol. J. **185.** 164).

Rumänien (Jahresber. der Chem. 1873. 1092. Notices sur la Roumanie, Paris 1867. 135) hat Erdöl in der Walachei (vergl. Pol. J. **171.** 239) namentlich in Matitza, Colibasch, Serada, Chiojda, Plojeschti, Valeburga (vergl. Pol. J. **190.** 80); im Jahre 1867 wurden 17,000000 l rohes Oel gewonnen, welches namentlich in Braila verarbeitet wird und nach O. Buchner (Pol. J. **172.** 392) allerdings weniger Leuchtöl giebt als pennsylvanisches Rohöl. Ausserdem ist Erdöl bei Mojanestin in der Moldau nachgewiesen.

Griechenland hat auf der Insel Zante bei Keri Erdöl; eine Gesellschaft schöpft jährlich aus einem Brunnen mittels Pumpen etwa 400 Fässer.

Russland hat Erdöl in der Krim (Pol. J. **181.** 79), im Kaukasus (Pol. J. **181.** 160), namentlich im Gouvernement Baku auf der Insel Apscheron, berühmt durch die heil. Feuer, Tiflis etc. Erdöl ist ferner nachgewiesen in Sibirien an der Petschora und neuerdings reiche Lager von Chandor im Wolgagouvernement im Ssamaraschen und Ssimbirskschen Gebiete an der Wolga (Ztschr. f. Paraffinindustrie 1877. 6). Die Naphtaquellen von Baku erscheinen nach neueren Mittheilungen von Churchill unerschöpflich; an manchen Stellen springen im Sommer Oelfontainen von 30 m Höhe und fliesst dann die Naphta meist unbenutzt ab. Im J. 1874 waren hier 180 Fabriken im Betriebe, von denen die beiden grössten sich zu Surakh Khana bei Balakhana befinden, welche das der Erde entströmende Gas als Brennmaterial benutzen (Wagner's Jahresber. 1876. 1173; 1877. 1025). (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Bericht der Königlich Englischen Commission über die Selbstentzündung von Kohle in Schiffen. Aus dem Englischen übersetzt von Schiller. (Schluss aus voriger Nr.) — Die vorangehende Erklärung (s. vor. Nr.), in welcher Weise Selbsterhitzung und etwaige Entzündung gewisser kohlehaltiger Substanzen durch die Wirkung atmosphärischer Luft hervorgebracht wird, steht in directem Zusammenhange mit der Selbstentzündung der Kohle. Die poröseren und leichter oxydirbaren Theile der Kohle, welche bekanntlich in Flötzen verschiedener Localitäten in grösserer oder geringerer Menge und Vertheilung enthalten sind, unterliegen der Oxydation durch Absorption atmosphärischem Sauerstoffes; und indem nun eine grosse Oberfläche dessen Einwirkung ausgesetzt wird, und die Wärme sich unter günstigen Umständen ansammelt, beschleunigen sich gegenseitig Oxydation und Temperaturerhöhung, bis schliesslich die Entzündungstemperatur für die Theilchen erreicht ist, welche am feinsten vertheilt und am leichtesten entzündbar sind.

Die Zerkleinerung der Kohle, welche stets in grösserem oder geringerem Grade vor und während der Verschiffung eintritt, begünstigt die Absorption des Sauerstoffes und vermehrt daher, wie oben erläutert, die Neigung zur Selbstentzündung. In einer Reihe werthvoller Versuche von RICHTER und Anderen über die Verwitterung der Kohlen ist gezeigt worden, dass von frisch gewonnener Kohle eine beträchtliche Quantität Sauerstoff absorbirt wird, und dass darauf sich Kohlensäure und Wasser aus der Kohle entwickeln, während ein Theil des Sauerstoffes zur Bildung fester Sauerstoffverbindungen verbraucht wird. Freiwillige Oxydation der Kohle durch den Sauerstoff der Luft ist also unzweifelhaft festgestellt und dies ist ohne Frage eine der Hauptursachen der Selbstentzündung.

Selbstentzündung von Kohle, wenn dieselbe durch Oxydation poröser und leicht oxydirbarer kohlenstoffhaltiger Substanzen, die in der Kohle vorkommen, herbeigeführt wird, scheint durch Vorhandensein von Wasser in der Kohle oder durch dessen Zuführung zur Ladung nicht begünstigt zu werden; im Gegentheile werden die Poren der Kohle dadurch, dass sie nass wird, mehr und mehr mit Wasser angefüllt und verlieren in gleichem Maasse die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen. Die Gegenwart von Wasser wirkt also in manchen Fällen der Oxydation entgegen; ist dagegen Schwefelkies vorhanden, so beschleunigt sie die Selbstentzündung, wie dies bereits oben erläutert wurde.

Die Gase, die sich in mehr oder weniger condensirtem Zustande in der Kohle eingeschlossen finden, wechseln in den verschiedenen Kohlen in Bezug auf Menge und Zusammensetzung und unterliegen in letzterer Hinsicht auch allmälig verschiedenen Veränderungen, je nachdem man die Kohle der Atmosphäre aussetzt oder nicht. Ihr hauptsächlichst brennbarer Bestandtheil ist Sumpfgas, welches im Gemische mit einem bedeutenden Volumen Luft die Explosion verursacht. In Kohlengruben, wo öfter Explosionen vorkommen, strömt das Gas mit grösserer oder geringerer Gewalt aus Spalten hervor, oder entwickelt sich allmälig aus der Oberfläche neu blossgelegter Stellen der Kohle. Wird Kohle aus solchen Gruben gefördert, so fährt sie fort, entzündliches Gas auszuhauchen, besonders wenn grosse Massen in compacten Haufen angesammelt werden. Wenn nicht für das sofortige Entweichen des brennbaren Gases gesorgt wird, das sich aus der Ladung eines Kohlenschiffes oder im Kohlenraume eines Dampfers entwickelt, so werden sich allmälig alle Zwischenräume der Kohle mit einem Gemische von Luft u. Gas füllen, welches, wenn nicht die Luft in zu geringer Quantität vorhanden, bei der Annäherung einer Flamme explodirt, und zwar mit einer Heftigkeit, welche von dem Verhältniss abhängt, in welchem Gas und Luft vorhanden sind Da eine Flamme oder ein rothglühender Körper zum Entzünden der Mischung unbedingt nothwendig ist, so können Explosionen aus diesem Grunde nicht von selbst entstehen, sondern nur durch zufällige oder unvorsichtige Annäherung von Licht an Orte, wo die Kohle aufgehäuft ist, oder wohin das explosible Gas dringen kann.

Wenn Kohle aus an Sumpfgas reichen Schichten kurz nach der Förderung verschifft wird, so ist augenscheinlich grosse Neigung vorhanden, im Schiffs- oder Kohlenraum und den mit ihnen in Verbindung stehenden Räumlichkeiten eine explosible Atmosphäre zu bilden, und man sollte in solchen Fällen alle Mittel aufbieten, dem Gase Ausweg in die Luft zu verschaffen. Da aber das Gas eine bedeutende Beimischung von Luft gebraucht, um es lebhaft explodirbar zu machen, so ist klar, dass jeder Versuch, die Kohle durch ihre Masse hindurch zu ventiliren, eher die Entstehung eines heftig explodirbaren Gases begünstigen wird. Die einzige nützliche Anwendung der Ventilation zur Vermeidung von Explosionen würde die sein, dass man einen Zug über die Oberfläche der Kohle hinweg wieder direct in die Atmosphäre herstellt, um die Entfernung des brennbaren Gases zu beschleunigen.

Was nun die Anwendung der Ventilation anbetrifft, um die Neigung einer Kohlenladung zur Selbstentzündung zu vermeiden, so könnte das einzige möglicherweise zu erreichende Ziel das sein, eine schnelle Abführung der in früher beschriebener Weise entwickelten Wärme herbeizuführen, indem man kalte frische Luft schnell durch die Masse der Kohle circuliren lässt. Einen solchen Erfolg zu erreichen, erscheint indessen selbst dann zweifelhaft, wenn die kräftigsten Mittel künstlicher Ventilation auf das Sorgfältigste angewandt werden, und wenn sich die Kohle im für Luftdurchlass günstigsten mechanischen Zustande befindet, und es ist keine Frage, dass jedes auf einem Schiffe praktisch verwendbare Ventilationsverfahren diesen Erfolg nicht erreichen würde, wenn man auch die Thatsache nicht in Betracht zieht, dass der mechanische Zustand einer solchen Ladung einem freien Luftdurchzuge entgegen ist. Es erscheint daher nicht möglich, mit Hülfe von Ventilation die Ansammlung von Wärme in irgend einem Theile der Ladung zu verhindern. Die Luftcirculation, die man möglicher Weise in dem weniger dicht gelagerten Theile der Ladung einrichten könnte, würde nur sehr wenig zur Kühlung beitragen, und die Circulation in den dicht liegenden Massen kleiner Kohle kann, wenn überhaupt welche stattfindet, nur sehr schwach sein, so dass, wenn sich Wärme entwickelt, dieselbe sich auch ungestört ansammeln wird. Ja es würde sogar die Entwickelung derselben durch frische Sauerstoffzufuhr möglicher Weise befördert werden, indem eine allmälige Erneuerung der die Kohlentheilchen umgebenden Luft stattfindet, so dass also früher oder später eine Periode eintritt, wo durch Ventilation die Entwickelung der Wärme befördert wird und zwar bevor die wirklich eingetretene Entzündung den vollständigen Abschluss der Luft verlangt.

Die Zeugenaussagen, die der Commission über die Entzündung der Kohlenladungen unterbreitet worden sind, vertheidigen im Allgemeinen den Schluss, zu dem auch obige Betrachtungen führen, nämlich, dass es nicht rathsam sei, Ventilation des Innern von Kohlenladungen anzuwenden. (Z. f. B.-, H.- u. Salinenw. **25**, 298.)

Zur Kalibestimmung, von Ulex. Durch den Stassfurter Kalisalzhandel sind Kalibestimstimmungen im Chlorkalium und in den Düngesalzen an der Tagesordnung. Bei hochgradigen Chlorkaliumproben von 95—98 p. c. erhält man in gewöhnlicher Weise mittels Platinchlorid ganz gut übereinstimmende und annähernd richtige Resultate. In eben dem Maasse aber, als die fremden Salze, meistens Kochsalz mit sehr wenig Chlormagnesium und schwefelsaurem Kalk, im Chlorkalium zunehmen, nimmt die Uebereinstimmung im Analysenbefunde ab und der Chlorkaliumgehalt kommt um 1—2 p. c. dadurch zu hoch aus, dass das Natriumplatinchlorid nicht selten zu trocken geworden ist und nicht völlig vom Alkohol ausgewaschen wird. Diesen Fehler kann man vermeiden und grössere Uebereinstimmung mit dem wirklichen Kaligehalte erreichen, wenn man der Lösung des Chlorkaliums ausser dem Platinchlorid noch etwas Glycerin zusetzt. Man kann auf 25 ccm Chlorkaliumlösung, welche 0,5 g Chlorkalium enthält, 5 ccm einer 20proc. Glycerinlösung und 10 ccm einer Platinchloridlösung von 1,1 spec. Gew. setzen und im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eindampfen. Der Zusatz von Glycerin hat die Vortheile, dass die Salzlösung nicht zu trocken wird, dass das Kaliumplatinchlorid sich in lauter grösseren Krystallen, ohne jede pulverige Beimischung, abscheidet, und dass diese Krystalle sich ungemein leicht und mit halb so viel Alkohol abwaschen lassen, als wenn man kein Glycerin angewandt hätte.

Um das Kali in Düngesalzen und im Kainit zu bestimmen, in denen es meist mit mehr oder minder Schwefelsäure verbunden ist und die in der Regel im Mittel 25 p. c. schwefelsaures Kali enthalten, fällt man die Schwefelsäure mittels Chlorbariumlösung aus, nimmt vom Filtrate so viel, als 1 g Salz entspricht und fügt dann, wie beim Chlorkalium, Platin- und Glycerinlösung hinzu und dampft bis zur Syrupconsistenz ein. Nach dem Erkalten verdünnt man die Masse mit 1,5—2 ccm Wasser, fügt dann Alkohol hinzu und wäscht mit diesem aus. Auch hier erhält man in dieser Weise schöne Krystalle, die durch den Wasserzusatz nicht merklich gelöst werden. — Bei 90 und höher procentigem Chlorkalium bedarf es nur eines Zusatzes von 1—2 ccm Glycerinlösung. — Eine Zersetzung der Platinlösung durch das Glycerin findet bei einiger Aufmerksamkeit nicht statt; sie tritt erst ein, wenn die eingetrocknete Salzmenge längere Zeit dem Dampfbade ausgesetzt bleibt.

Von den alkoholischen Waschwässern wird der Alkohol zur Wiederbenutzung abdestillirt. Hat sich hinreichend Kaliumplatinchlorid und Destillationsrückstand angesammelt, so vereinigt man beide, setzt Aetznatron hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei das Platin unter Aufschäumen zu schwarzem Platinmohr reducirt wird. Ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht, wird das Metall noch mit Salzsäure ausgekocht und dann das so gereinigte Platin zur Bereitung von Platinchlorid benutzt. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 144.)

Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in der Atmosphäre, von S. Kern. Vf. hat im J. 1877 in der Nähe von Petersburg in einem 12 Werst oberhalb der Stadt an der Newa gelegenen Dorfe Messungen über das Vorkommen und die Menge des Wasserstoffsuperoxydes in Regenwasser ausgeführt. Zu diesem Zwecke stellte er sich nach dem Vorgange von Schönn (1873. 785), neutrale Lösungen von H_2O_2 in Wasser von 10 verschiedenen Concentrationen her, nämlich im Liter waren 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 mg. Von jeder Lösung wurden 25 ccm in gleiche Reagensgläschen gebracht, und diesen 0,5 ccm Jodkaliumlösung und 0,5 ccm einer schwachen wässerigen Stärkelösung zugesetzt. Nachdem die Lösungen 10 Stunden still gestanden, nahmen sie eine bläuliche Färbung von verschiedener Tiefe an. Diese 10 Normallösungen dienten zur Bestimmung der Menge von H_2O_2 in dem Regenwasser, von welchem 25 ccm mit derselben Menge Jodkalium- und Stärkelösung vermischt wurden; die eintretende Färbung wurde mit den normalen Lösungen verglichen. Die nachstehende Tabelle giebt die Milligramme von Wasserstoffsuperoxyd an, welche im Liter Regenwasser während vier Monaten bei den verschiedenen Windrichtungen gefunden wurden:

	N	NO	O	SO	S	SW	W	NW
Juni	0,4	0,3	—	0,3	0,8	0,4	0,5	0,1
Juli	0,3	0,1	0,2	0,2	1,4	0,5	0,4	—
August . . .	0,3	—	0,1	0,1	0,3	0,3	—	0,1
September . .	0,1	—	—	0,5	0,7	0,2	0,4	—

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die Polarwinde Regen bringen, der ärmer an H_2O_2 ist, als die Aequatorialwinde. Solche Versuche würden für die Meteorologie von Nutzen sein, wenn regelmässige Beobachtungen an mehreren Punkten der Erde ausgeführt würden. Ferner mag das Vorkommen von H_2O_2 in der Luft sehr wichtig sein für die Existenz der Pflanzen und Thiere. (Chem. N. 37. 35; Naturf. 11. 146.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 35. **Chemisches** 28. August 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Zur Kenntniss des Erdöles, von Ferd. Fischer. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Witte, Ueber *Meeresströmungen.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 311.)

E. Wiedemann, Beiträge zur *Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern* IV. (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 320.)

J. Fröhlich, *Einführung des Princips der Erhaltung der Energie in die Theorie der Diffraction.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 319.)

H. Buff, Ueber *Maasse und Gewichte aus Bergkrystall.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1076.)

F. C. G. Müller, Ueber ein *neues signalisirendes und selbstregistrirendes Gefässbarometer.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 286.)

J. G. Wallentin, Ueber einen *Vorlesungsversuch zur Demonstration des Unterschiedes des hydrostatischen und hydraulischen Druckes.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 294.)

E. Gerland, Ueber das *Kathetometer von Breithaupt und Sohn.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 299.)

C. Röntgen, Ueber ein *Aneroidbarometer mit Spiegelablesung.* (Ann. Phys. Chem. [N. F.] **4**. 305.)

4. Organische Chemie.

O. Hecht, Ueber *Hexoylen aus Mannit.* Das Monobromhexylen, welches Vf. gemeinschaftlich mit Strauss vor einigen Jahren (1874. 387.) aus dem Mannithexylen durch Addition von Brom und Entziehung von Bromwasserstoff dargestellt hat, giebt, wenn es 12 Stunden lang mit alkohol. Kali auf 160—170° erhitzt wird, abermals HBr und geht in Hexoylen, C_6H_{10}, über. Die Oxydationsproducte des letzteren mit Chromsäure sind Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure. Als wahrscheinliche Constitutionsformel giebt Vf. $CH_3-C=C-CH_2-CH_2-CH_3$ an. Durch Addition wurde das Dibromür, $C_6H_{10}Br_2$, und das Tetrabromür, $C_6H_{10}Br_4$ erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1050.)

M. Nevolé und **J. Tscherniak**, Ueber das *Cyanäthylen.* Durch die Untersuchung von M. Simpson (1862. 824) kennt man die Umwandlung des Aethylenbromids in Cyanäthylen und die des letzteren in Bernsteinsäure. Die Trennung und Reinigung der Bernsteinsäure bietet keine Schwierigkeiten dar, wohl aber die des Cyanäthylens. Nach einer Reihe langwieriger und mühsamer Operationen gelang es Simpson doch, die Verbindung in, wie er angiebt, völlig reinem Zustande zu erhalten. Er beschreibt dasselbe als eine feste und krystallinische, schwach braun gefärbte Substanz, die bei 37° schmilzt und ohne Zersetzung nicht destillirbar ist. Die Vff. haben es erreicht, die Darstellung des Cyanäthylens wesentlich zu erleichtern, indem sie in folgender Weise verfuhren. 150 g Aethylenbromid werden mit 117 g Cyankalium (von 90 p. c.) und soviel Alkohol gemischt, dass daraus ein ziemlich dünnflüssiger Brei entsteht. Um das Zusammenbacken der Mischung zu verhüten, bringt man Porcellanscherben in dieselbe. Der Kolben wird 20 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wobei man von Zeit zu Zeit schüttelt. Dann vereinigt man die Producte mehrerer

Darstellungen und destillirt aus dem Oelbade im Vacuum. Bei einem Drucke von 4—5mm geht unter diesen Umständen zwischen 140 und 160° ein farbloses Oel über, welches bald zu einer festen, vollkommen weissen Masse erstarrt. Man braucht diese nur in Wasser zu lösen, um sie von anhaftendem Aethylenbromid zu trennen, und dann die wässerige Lösung einzudampfen, wodurch man das Cyanäthylen im Zustande völliger Reinheit erhält. Dasselbe bildet eine vollkommen weisse, glänzende, durchaus amorphe Masse, schmilzt bei 54,5° und erstarrt bei 53°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Vff. haben diese Verbindung in der Absicht dargestellt, um sie durch Reduction in normales Butylendiamin umzuwandeln und von diesem dann durch Behandlung mit salpetriger Säure zu dem entsprechenden Glykol zu gelangen. Allein es gelang nicht, das Diamin in wahrnehmbaren Mengen zu erhalten, trotz der positiven Angabe von Fairley (1865. 358), welcher behauptet, durch Reduction des Cyanäthylens mittels Zinn und Salzsäure das Butylendiamin erhalten zu haben. Die Vf. werden diese Untersuchung fortsetzen. (C. r. **86**. 1411.)

Ad. Claus, Zur *Reaction von Cyankalium auf Dichloressigäther.* Schiff hat vor Kurzem (Ber. Chem. Ges. **11**. 810) bemerkt, dass Amato die von Claus und Weiss berichtigte Angabe über die Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther (S. 338) schon im J. 1873 selbst corrigirt habe. Vf. zeigt, dass Schiff's Bemerkung incorrect war und erwähnt in Bezug auf die Reaction selbst, dass Dichloressigäther sowohl wie dichloressigs. Kali durch anhaltendes Kochen mit alkohol. Cyankaliumlösung zersetzt werden, jedoch unter Bildung von nur Oxalsäure und Essigsäure, und nicht Glykolsäure. Zur Bildung der letzteren ist immer freies Alkali nöthig. Malonsäure hat er aus reinem Dichloressigäther nie erhalten können. In den Amato'schen Versuchen verdankt sie ihre Entstehung wohl der Gegenwart von Monochloressigäther. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1043.)

O. Hesse, Ueber *Phlorose.* So nennt Vf. den Zucker, welcher bei der Zersetzung von Phloridzin mittels Schwefelsäure nach dem Verfahren von Schiff resultirt. Zusammensetzung $C_6H_{14}C_7$. Schmelzp. 74°. Reductionsvermögen gegenüber der Fehling'schen Flüssigkeit gleich der der Glykose. Aus der Phlorose lässt sich in keiner Weise das krystallisirte Anhydrid darstellen, wodurch sie sich leicht von der Glykose unterscheidet. Ein weiterer Unterschied besteht im optischen Verhalten, indem die Phlorose nur $^5/_6$ Mal so stark dreht als die Glykose. (Ann. Chem. **192**. 173.)

H. Fudakowski, *Zur Charakteristik der beiden näheren Milchzucker-Abkömmlinge.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1069.)

H. Limpricht, Ueber *Azoxy-, Azo- und Hydroazoverbindungen*: Meta-Azoxysulphobenzolsäure, Hydroazosulphobenzolsäure, Metaazosulphobenzolsäure, Azosulphotoluolsäure, Hydroazosulphotoluolsäure, Azodisulphobenzolsäure und Hydroazodisulphobenzolsäure. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1044.)

E. Wrobewsky, Zur *Constitution der Benzolderivate.* Diese Arbeit hat den systematischen Vergleich der fünf möglichen Diderivate des Benzols zum Gegenstande, welche erhalten werden, wenn eine substituirende Gruppe *a* beständig bleibt, während die zweite in den Isomeren die übrigen Wasserstoffe *b*, *c*, *d*, *e* und *f* ersetzt. Zu den Untersuchungen hat Vf. das Toluol gewählt. Es werden darin folgende Körper betrachtet: Aethylmethylbenzol, Isoxylol, Acetbromnitrotoluidin, Bromnitrotoluidin, Bromnitrotoluol, Bromtoluidin (dessen salzsaures, salpetersaures und schwefels. Salz), Bromnitroorthotoluidin, Dibromjodtoluol, Nitrodibromjodtoluol, Dibromjodtoluidin, Acetdibromjodtoluid, Dibromdijodtoluol, Nitrodibromdijodtoluol; Synthese des Mesitylens und des symmetrischen Aethyldimethylbenzols, Bromxylol, Aethyldimethylbenzol, Tribrombenzol. (Ann. Chem. **192**. 196.)

E. Weinberg, Ueber eine *gebromte* α-Metaxylolsulphonsäure. Diese wurde erhalten, indem man eine verdünnte Lösung des α-metaxylolsulphonsauren Bariums in der Kälte allmälig mit der entsprechenden Menge Brom versetzte. Es entstand dabei das monobrom-α-metaxylolsulphons. Barium, aus dem verschiedene andere Salze sowie das Säurechlorid, $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_2Cl$, und das Amid, $C_6H_2Br(CH_3)_2SO_2NH_2$, dargestellt wurden. — Ein anderer Weg führte ebenfalls zur Darstellung derselben Säure: Monobromxylol (Sdp. 205—208°) wurde durch rauchende Schwefelsäure in die Sulphonsäure verwandelt, welche sich mit der obigen identisch erwies. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1062.)

K. Kraut, Urber *Cymol aus Cuminalkohol.* Vor 24 Jahren hat Vf. angegeben, dass Cuminalkohol durch weingeistiges Kali in Cuminsäure und Cymol zerlegt werde. Dies hat R. Meyer (in der 1877. 227 citirten Abhandl.) für irrthümlich erklärt. Vf. bestätigt durch Versuche, die er gemeinschaftlich mit Precht ausgeführt hat, dass weingeistiges Kali aus Cuminalkohol kein Cymol erzeugt. Dagegen zeigten weitere Versuche, dass dieser Kohlenwasserstoff sich bildet, wenn man Cuminalkohol am Rückflusskühler mit Zinkstaub längere Zeit kocht. Das so erhaltene Cymol ist völlig identisch mit dem natürlichen direct aus Cuminöl abgesonderten (vgl. Meyer 1877. 598). Vf. knüpft hieran noch folgende Mittheilung. Das käufliche Cuminöl, welches er zu seinen Versuchen benutzte, enthielt kleine Mengen Aethylalkohol; anderes erwies sich als alkoholfrei. Methylalkohol konnte in keinem Falle aufgefunden werden. Cuminöl hinterlässt nach dem Abdestilliren des Cymols und Cuminols

einen dunkel gefärbten dickflüssigen harzigen Rückstand, dessen Menge bei altem Oele sehr gross sein kann. Dieses Harz gab an kochende Kalilauge Cuminsäure ab und wurde zu einer in der Wärme flüssigen, in der Kälte knetbaren Masse, die durch Austritt von Wasser aus Cuminalkohol gebildet zu sein scheint:

$$2\,C_{10}H_{14}O - H_2O = C_{20}H_{26}O.$$

Cymolschwefelsäure ist meistens mit Hülfe von rauchendem Vitriol dargestellt worden; nur H. Müller (1869) empfiehlt Schütteln mit warmer nicht rauchender Schwefelsäure. Diese Darstellungsweise ist in der That die bessere, da rauchende Säure bei einigermaassen starkem Gehalte an Anhydrid Cymoldisulphosäure bildet. Ist diese Säure neben der Monosulphosäure entstanden, so lässt sich ihr Barytsalz aus der Mutterlauge des cymolschwefelsauren Baryts durch viel absoluten Weingeist in Flocken fällen. Der cymoldisulphosaure Baryt ist sehr leicht in Wasser löslich und nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten. (Ann. Chem. **192**. 222.)

J. Habermann, Ueber einige *Derivate des Dimethylhydrochinons*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1034; C.-Bl. 1878. 339.)

M. Hönig, Ueber einige *Derivate des Dimethylresorcins*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1039; C.-Bl. 1878. 354.)

C. L. Jackson und **J. H. White**, Ueber *substituirte Benzaldehyde:* Parachlor-, Parabrom- und Parajodbenzaldehyd. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1042.)

Osc. Jacobsen, Ueber die *Isooxycuminsäure aus Carvakrol*. Vf. kommt auf die in seiner letzten Mittheilung (S. 373) am Schlusse erwähnte Säure, welche beim Schmelzen von Carvakrol mit Kaliumhydroxyd neben Oxyterephtalsäure entsteht, nunmehr zurück. Er beschreibt zuvörderst die Darstellung von reinem Carvakrol aus Camphercymol und dann das Verhalten desselben bei der Kalischmelze. Die dabei entstehende Säure hat den Schmelzpunkt 93° und die Formel $C_{10}H_{12}O_3$. Vf. bezeichnet sie vorläufig, ohne über die Constitution der darin enthaltenen Propylgruppe eine Meinung aussprechen zu wollen, als Isooxycuminsäure. Er hat verschiedene Salze derselben dargestellt, die er beschreibt. Von gewöhnlicher conc. Schwefelsäure wird sie bei 190° angegriffen, wobei *Metapropylhydroxylbenzol* vom Sdp. 228° entsteht. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1058.)

W. J. Clark, Ueber *gallussaures und gerbsaures Eisen*. Verf. beschreibt zuerst eine grössere Anzahl von Versuchen, welche er angestellt hat, um die Natur und die Eigenschaften der genannten Substanzen, sowie die Veränderungen, welche sie bei der Einwirkung von Säuren, Zucker und anderen Körpern erleiden, zu erforschen. Er giebt für seine Resultate verschiedene Curven, aus denen er mancherlei Schlussfolgerungen zieht. Ferner zeigt er, dass durch die Einwirkung von wässeriger Gallussäure auf metallisches Eisen ein weisser Niederschlag entsteht, welcher in lufttrocknem Zustande der Formel $FeC_7H_3O_5, 2H_2O$ entspricht; bei 120° giebt er die beiden Wassermoleküle ab. (Chem. N. **37**. 216.)

Ed. Lippmann u. **Vortmann**, Ueber eine *Verbindung von Kobaltchlorür mit Anilin*. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kobaltchlorür mit Anilin, so erhält man einen blassrothen Niederschlag von der Zusammensetzung $2\,C_6H_7N + CoCl_2 + 2\,C_2H_6O$. Derselbe verliert an der Luft theilweise, bei 100° vollständig seinen Alkoholgehalt und wird zu $2\,C_6H_7N + CoCl_2$. Dasselbe Salz in blauen, stark glänzenden Nadeln wird durch Erhitzen von wasserfreiem Kobaltchlorür mit Anilin und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1069.)

M. Conrad, Beiträge zur *Synthese phenylisirter Fettsäuren*. Benzylacetessigester (Ehrlich), aus Acetessigester, Natriumäthylat u. Benzylchlorür dargestellt, giebt mit Natriumäthylat Natriumbenzylacetessigester, welcher beim Erhitzen mit Jodmethyl in Methylbenzylacetessigester übergeht; aus letzterem endlich wurde durch Verseifen mit Kali und Zersetzen mit Schwefelsäure die *Methylbenzylessigsäure* dargestellt. *Methylbenzylessigsäurebenzylester* oder *Methylhydrocinnamein* wurden aus dem Kaliumsalze der letztgenannten Säure durch Erhitzen desselben mit Benzylchlorür in alkoholischer Lösung erhalten. Den *Aethylbenzylacetessigester* erhielt man aus Natriumbenzylacetessigester und Jodäthyl u. den *Benzylacetsuccinsäureester* aus Acetsuccinsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorür. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1055.)

Th. Diehl und **V. Merz**, Ueber das *Dibromnaphtochinon und die Bromnaphtalinsäure*. Das Dibromnaphtochinon, $C_{10}H_4Br_2O_2$, wurde erhalten, indem man α-Naphtol mit Jod und Wasser mischte und langsam Brom zusetzte. Dasselbe wird durch warme Natronlauge in *Bromoxynaphtochinon* oder *Bromnaphtalinsäure*, $C_{10}H_4BrOHO_2$, umgewandelt. Letztere ist goldgelb, krystallinisch, schmilzt bei 196,5° und wird von Hydraten, sowie Carbonaten der Alkalimetalle mit blutrother Farbe leicht aufgenommen. Die Salze sind durchweg schön gefärbt. Versuche, die Bromnaphtalinsäure direct aus Diamidonaphtol im Sinne der Gleichung

$$C_{10}H_5(N_2H)OH + 2\,H_2O + Br_2 = C_{10}H_4Br.O_2.OH + HBr + 2\,NH_3$$

zu erhalten, führten nicht zu dem erwarteten Resultate, sondern ergaben als Hauptproduct farblose Schuppen, $C_{10}H_6Br_2O_2$, deren Schmelzpunkt 175° ist. Die Darstellung eines höher

bromirten Productes gelang nicht, ebenso wenig die des Dioxynaphtochinons aus dem Bromoxynaphtochinon. (Ber. Chem. Ges. 11. 1064.)

H. Weidel, Ueber das *Berberin*. Im Hinblick auf die Resultate, welche der Verf. bei der Oxydation von Nicotin, Cinchonin u. Cinchonidin erhalten hatte, schien es interessant, auch Berberin einer durchgreifenden Behandlung mit NHO_3 zu unterziehen. Es bildet sich dabei als Hauptproduct vornehmlich eine Säure, Berberonsäure genannt, von der Formel $C_5H_5NO_6$, die in messbaren Krystallen erhalten werden kann u. von der eine Anzahl ebenfalls krystallisirter Salze zur Controle dargestellt wurden. Die Säure zeigt viele Aehnlichkeit mit der aus Cinchonin und Cinchonidin erhaltenen Oxycinchomeronsäure, weshalb genaue vergleichende Versuche unternommen wurden, die schliesslich die Verschiedenheit beider Substanzen darlegten. Die Berberonsäure liefert als bemerkenswerthestes Zersetzungsproduct Pyridin, wenn man ihr Kalksalz der trocknen Destillation unterwirft. Sie kann als Pyridintricarbonsäure betrachtet werden. Das fast constante Auftreten von Pyridin bei obiger Reaction aus beinahe allen bisher untersuchten Oxydationsproducten der Alkaloide spricht für den Zusammenhang dieser Körperclasse mit den Thierölbasen. Die Aufhellung der Constitution der letzteren wird daher eine Vorbedingung zur Erforschung der Alkaloide sein, und sind diesbezügliche Versuche in ausgedehntem Maassstabe in Angriff genommen. (Wien. Anz. 1878. 112.)

O. Hesse, *Zusammensetzung der Alkaloide des Sabadillsamens*. Sabadillin, $C_{31}H_{55}NO_7$, Sabatrin, $C_{32}H_{49}NO_9$, und Veratrin, $C_{32}H_{51}NO_9$. (Ann. Chem. 192. 186.)

O. Hesse, Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre *Chinidin* genannten Alkaloides. (Ann. Chem. 192. 189.)

O. Hesse, Bemerkungen über *Amyrin* und *Icacin*. Verf. verwirft die von Buri (1876. 438) für das Amyrin aufgestellte Formel und empfiehlt dafür $C_{47}H_{76}(OH)_2$. Er zeigt, wie sich unter dieser Annahme die von Buri beschriebenen Reactionen deuten lassen. Als verwandt mit dem Amyrin betrachtet Verf. das Echiteïn, $C_{42}H_{70}O_2$, und das Icacin, dem er die Formel $C_{47}H_{77}.OH$ giebt. (Ann. Chem. 192. 179.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Etti, Beitrag zur Kenntniss des *Gerb- und Bitterstoffes der Hopfenzapfen*. Die von dem Vf. aus dem Hopfen dargestellte und mit dem Namen *Hopfengerbsäure* belegte Substanz verdient eigentlich diese Bezeichnung nicht, da sie Leimsubstanz nicht fällt. Dieselbe ist amorph, von gelblichweisser Farbe, in kaltem Wasser schwer löslich, dagegen in kochendem Wasser, sowie in kaltem Weingeist, selbst in sehr verdünntem, und in Essigäther leicht löslich. In Aether ist sie unlöslich. Sie ist sehr veränderlicher Natur, bei 100° getrocknet kann sie zwar vor Feuchtigkeit geschützt unverändert aufbewahrt werden, ebenso bleiben ihre Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert; wird sie jedoch bei 120—130° getrocknet, so färbt sie sich roth, verliert Wasser, und in sehr verdünntem Weingeist gelöst, fällt sie jetzt gleich dem Tannin Leimlösung vollständig. Erhitzt man ihre schwach weingelb gefärbten wässerigen und weingeistigen Lösungen auf dem Wasserbade, so werden sie in kurzer Zeit roth gefärbt und nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bleibt ein dunkelrother Rückstand, der sich leicht pulvern lässt und in wässerigem Weingeiste gelöst ebenfalls Leim fällt. Vf. nannte diese Substanz einstweilen nach dem Vorgange von Stähelin und Hofstetter (1844. 810), sowie von Hlasiwetz (1867. 475) Phlobaphen der Hopfenzapfen. Die Analysen zeigten nun, dass die durch Trocknen der Hopfengerbsäure bei 120 bis 130° entstandene Substanz mit der beim Abdampfen der Gerbsäurelösung erhaltenen die ganz gleiche Zusammensetzung hat, welche der Formel $C_{50}H_{48}O_{25}$ entspricht, und es lässt sich annehmen, dass 2 Mol. Gerbsäure, welcher die Formel $C_{25}H_{24}O_{16}$ zukommt, 1 Mol. Wasser nach der Umwandlung in das Phlobaphen verloren haben. Letzteres kommt nun auch in den Hopfenzapfen fertig gebildet vor, und vermuthet Vf., dass der Rothhopfen dasselbe in grösserer Menge enthält, als der Grünhopfen. Es kann auf folgende Weise sehr leicht dargestellt werden.

Die grob gepulverten Hopfenzapfen werden in einem Verdrängungsapparate von den Harzen und dem Bitterstoffe so viel als möglich befreit. Hierauf wendet man zur Extraction Weingeist von 20 p. c. an. Dieser Auszug fällt Leimlösung und enthält die in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer lösliche Gerbsäure und deren Phlobaphen, sowie die in Wasser löslichen Verbindungen, schwefelsaure (in geringer Menge), phosphorsaure, salpetersaure, äpfelsaure u. citronensaure Salze, grösstentheils als Kalisalze, ferner Scheibler's Arabinsäure* als pektinartige Substanz u. in geringer Quantität eine noch wenig bekannte

---

*Aus der pektinartigen Substanz, die aus dem Ammoniak-Bleiessigniederschlage gewonnen wurde, konnte nach Scheibler's Vorschrift (1868. 1041) der Pektinzucker in sehr schön ausgebildeten Krystallen dargestellt werden.

Substanz.* Dampft man nun den Auszug auf ein kleines Volum ein, so befindet sich nach dem Erkalten in dem Rückstande ein rother Niederschlag von Phlobaphen, der auf einem Filter gesammelt und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis Chlorbarium in dem Filtrate keine Trübung mehr veranlasst. Man löst hierauf das auf dem Filter befindliche in 90 proc. Weingeist und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum Trocknen ein. Der rothe Rückstand kann noch nicht veränderte Gerbsäure enthalten und deswegen wird ersterer auf alle Fälle bei 120 bis 130° getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar ist. Sollte das so dargestellte Phlobaphen bitter schmecken, so kann ihm durch Aether der Bitterstoff entzogen werden. Die sicherste Ermittelung der reinen Beschaffenheit des Phlobaphens bleibt seine Elementaranalyse, nachdem es bei 120° getrocknet, von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit worden ist. Neben den genannten Eigenschaften löst sich das Phlobaphen in Alkalien leicht auf u. wird aus der Lösung unverändert durch verdünnte Mineralsäuren gefällt. Mit den letzteren gekocht, wird von dem frisch gefällten, nicht zuvor getrockneten Phlobaphen Glukose und 1 Mol. Wasser abgespaltet.

Da nach dem Erwähnten das Phlobaphen der Hopfenzapfen auf leichte Weise dargestellt werden kann, beim Aufbewahren unverändert bleibt, ferner eine constante Zusammensetzung hat und Leimsubstanz vollständig fällt, so ist seine quantitative Bestimmung mit den nämlichen Mitteln möglich, welche bei der des Tannins angewendet werden, und anstatt des letzteren, wie bisher üblich, kann das Phlobaphen selbst zur Stellung des Titers, sowie zur Prüfung der anzuwendenden Methode benutzt werden. Wird jedoch das Ausfällen des Gerbstoffes durch thierische Haut oder Leimlösung zur Bestimmung verwendet, so wird natürlich nur das Phlobaphen, nicht die Hopfengerbsäure selbst berücksichtigt, und um letztere mit zu bestimmen, müsste der Auszug zur sicheren Ueberführung der letzteren in das erstere unter Zusatz von wenig kohlensaurem Natron auf dem Wasserbade erwärmt werden, da Alkalien die Phlobaphenbildung beschleunigen.

Schliesslich bemerkt Vf. noch, dass Phlobaphen sehr hygroskopisch ist und unter Verschluss gewogen werden soll, und dass der Hopfen selbst durch oftmaliges Ausziehen mit Weingeist oder kochendem Wasser nicht so erschöpft werden kann**, dass der letzte Auszug durch Eisenchlorid nicht mehr schwarzgrün gefärbt wird. Die quantitative Bestimmung des Gerbstoffes im Hopfen weiter zu verfolgen, beabsichtigt Vf. nicht.

Der Aetherauszug der Hopfenzapfen enthält, wenn das ätherische Oel nicht berücksichtigt wird, Chlorophyll, ein krystallisirtes weisses und ein amorphes braunes Harz, welchem der Bitterstoff anhängt. Löst man den Rückstand nach Entfernung des Aethers in 90 proc. Weingeist, so bleibt neben Chlorophyll das krystallisirte ungelöst zurück, während das braune Harz und der Bitterstoff sich in der Lösung befinden. Um letztere zwei Substanzen von einander zu trennen, verdünnt man die weingeistige Lösung vorsichtig und so lange mit Wasser, als sich noch braunes Harz abscheidet. Nach dem Abgiessen der wässerigen Lösung wird dasselbe wieder in Weingeist gelöst und mit Wasser verdünnt. Nach vielmaliger Wiederholung dieser Operation kann das Harz beinahe vollständig entbittert werden. Die wässerige Lösung ist auch nach dem Filtriren sehr trübe und nach dem Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure entstehen, wenn man den zuerst amorphen Rückstand in Weingeist von 90 p. c. löst, wieder abdampft und dies öfter wiederholt, wohl ausgebildete farblose Krystalle. Wird dagegen die Lösung im Wasserbade abgedampft, so bleibt als Rückstand eine schmierige syrupförmige Masse, in welcher nach einiger Zeit verhältnissmässig nur wenige Krystalle entstehen. Diese Masse und die im Vacuum entstandenen Krystalle schmecken sehr bitter und lösen sich wieder, besonders beim gelinden Erwärmen, vollständig in Wasser auf. Diese Versuche, die ohne Schwierigkeit leicht controlirt werden können, sprechen gegen die vielfach ausgesprochene Meinung, dass das „bittere Harz" des Hopfens nur mit Hülfe von Zucker, Gerbsäure, Gummi, ätherischem Oele u. a. in wässerige Lösung gebracht werden kann. Das braune amorphe Harz und der Bitterstoff des Hopfens sind eben, wie in der Aloë, zwei grundverschiedene Substanzen. (Pol. J. **228**. 354.)

O. Hesse, Ueber *Phytosterin* und *Cholesterin*. Durch Petroleumäther lässt sich aus

---

*Nachdem der Auszug durch Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak-Bleiessig von den übrigen Substanzen befreit, das Filtrat entbleit, auf ein geringes Volum abgedampft worden war, krystallisirte salpetersaures Kalium heraus (aus 16,5 k Hopfenzapfen wurden etwa 25 g erhalten) und aus der Mutterlauge konnte nach dem Neutralisiren mit Kaliumhydrat durch Aether eine Substanz ausgeschüttelt werden, die nach dem Verdampfen des Aethers bis jetzt nur flüssig gesehen wurde, einen durchdringenden unangenehmen Geruch besitzt und über 100° unzersetzt destillirt. Es ist möglich, dass diese Substanz im Zusammenhange steht mit der von Griessmayer durch Destillation mit Aetzkali und Wasser neben Trimethylamin erhaltenen (1874. 328).

**Lipowitz, K. Neubauer und Alfred Wolf (Inaugural-Dissertation: Ueber den Gerbstoff der Eiche, Leipzig 1869) machten bei dem Gerbstoffe der Eichenrinde dieselbe Erfahrung und Letzterer will jedoch durch Ausziehen der Rinde mit kochendem Wasser und Weinstein vollständige Erschöpfung bewirkt haben.

der Calabarbohne bei gewöhnlicher Temperatur eine krystallinische Substanz extrahiren, welche Vf. Phytosterin nennt. Dieselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen, welche Wasser enthalten, aus Chloroform, Aether oder Petroleumäther in wasserfreien seideglänzenden Nadeln. Wasser und Kalilauge lösen das Phytosterin nicht, dagegen scheint es nicht ganz unlöslich in gewissen Säuren zu sein, wie z. B. Essigsäure. Es schmilzt bei 132—133°. Das Phytosterin wurde schon von Benedikt (1862. 818) in den Erbsen nachgewiesen, von ihm aber, sowie von Anderen irrthümlich für Cholesterin gehalten. Es ist in seinen Lösungen optisch inactiv. Eine Reihe von älteren Bestimmungen macht es wahrscheinlich, dass das Phytosterin auch im Thierkörper vielleicht neben Cholesterin vorkommt. In welcher Beziehung es zum „*krystallisirten Eserin*" steht, müssen weitere Versuche lehren. Nicht unwahrscheinlich ist, dass das von Kennedy aus seinem Extracte der Calabarbohne gewonnene *krystallisirte Physostigmin* in der Hauptsache nichts weiter als Phytosterin ist. (Ann. Chem. **192**. 175.)

O. Hesse, Ueber *Cynanchol*. Vor einigen Jahren erklärte Vf. das Butlerow'sche Cynanchol für ein Gemenge von Echicerin u. Echitin (1876. 741). Butlerow hat ihm nun eine Probe dieser Substanz zur Vergleichung derselben mit den Ditastoffen übersandt. Dieselbe ergab, dass sich das Cynanchol durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in zwei von einander und auch von dem Echicerin und Echitin verschiedene Substanzen zerlegen lässt, von denen er mit Butlerow's Zustimmung die eine in Nadeln krystallisirende *Cynanchocerin*, und die andere in Blättchen krystallisirende *Cynanchin* nennt. Er fügt eine genaue Vergleichung der vier Körper bei. (Ann. Chem. **192**. 182.)

O. Hesse, Ueber *Euphorbon*. Gröblich gepulvertes Euphorbium wurde mit Petroleumäther extrahirt, welcher das Euphorbon, amorphes Harz und Kautschuk aufnahm. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung hinterblieb ein halbkrystallinischer Rückstand, welcher an heissen Alkohol das Euphorbon und das amorphe Harz abgab. Beim Erkalten der Lösung trat milchige Trübung ein und es schied sich ein schwer lösliches amorphes Harz (wohl Rose's β-Harz) ab; sobald die Krystallisation begann, wurde die Lösung von dem abgeschiedenen Harze abgegossen. Es erfolgte nun eine reichliche Krystallisation von Euphorbon, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Aceton rein erhalten wurde. Dasselbe wurde jedoch nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in der Absicht, damit die Versicherung zu erhalten, dass das Lösungsmittel keine Veränderung der Substanz bewirke. Man erhielt übereinstimmend bei den Analysen die Formel $C_{15}H_{24}O$. Das Euphorbon ist isomer mit Lactucon oder Lactucerin. Es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts und schmilzt bei 113—114°. (Ann. Chem. **192**. 193.)

P. Grützner, Ueber *Bildung und Ausscheidung von Fermenten*. Vf. ging in seinen Untersuchungen von den Angaben Nussbaum's aus, dass a. alle ungeformten Fermente in ihren Lösungen schwärzend auf Ueberosmiumsäure einwirken; b. bestimmte Zellen wirksamer Drüsen sich bei Einwirkung von Ueberosmiumsäure schwärzen, dagegen ungefärbt bleiben, wenn die Drüse unwirksam ist.

1. Für die Glandula submaxill. des Kaninchens hält Vf. an seiner früheren Angabe fest, dass sie selbst sowohl wie ihr Glycerinauszug und ihr aus dem Ausführungsgange aufgefangenes Secret keine diastatischen Eigenschaften besitzt, während der Parotisspeichel in kürzester Zeit auf Amylum einwirkt. Die Parotis färbt sich nun häufig nicht stärker mit Ueberosmiumsäure, wie die Submaxillaris. Beim Hunde fehlt sowohl die Schwärzung, wie die Wirksamkeit der Gl. submaxillaris, wie Gr. bestätigen konnte, dagegen fand Vf. die Speicheldrüsen von den Pflanzenfressern (mit Ausnahme der Nager) unwirksam, die Submaxillardrüsen derselben färben sich trotzdem mit Osmiumsäure schwarz.

2. Aus der Schwärzung der Belegzellen der Magenschleimhaut mit Osmiumsäure schliesst Nussbaum, dass diese und nicht die Hauptzellen das Pepsin bilden, die entgegenstehenden Angaben des Vf's. auf Fehler in dessen Untersuchungsmethode zurückführend. Vf. weist die von N. gegen seine Methode erhobenen Einwände als unbegründet zurück. Aus dem Umstande, dass die Schwärzung am intensivsten eintritt um die 4.—5. Verdauungsstunde, schliesst N. weiter, dass um diese Zeit der Pepsingehalt der Magenschleimhaut am grössten sei. Der Vf. hält dem gegenüber seine frühere Angabe aufrecht, dass die Magenschleimhaut im Hungerzustande die grösste Menge Pepsin enthalte u. constatirt, dass die Schwärzung mit Osmiumsäure überhaupt nichts mit dem Pepsingehalte zu thun habe. Vf. stellte bei dieser Gelegenheit Versuche über den Gehalt der Magenschleimhaut an Labferment an und fand, dass der Inhalt an diesem dem an Pepsin durchaus parallel geht. Bei Fröschen ist das Labferment ebenso wie das Pepsin reichlich im Oesophagus enthalten. Extracte der Oesophagusschleimhaut bringen Milch in einigen Minuten zur Gerinnung, solche der Magenschleimhaut noch nicht nach mehreren Stunden.

3. Das Pankreas des Hundes zeigt nach Verf. keinen wesentlichen Unterschied in der Färbung mit Osmiumsäure, je nachdem es frisch oder nach längerem Liegen, wobei der Fermentgehalt zunimmt, mit Osmiumsäure behandelt wird. Die Pankreasdrüse des Frosches aber, auf die sich N. vorzugsweise stützt, wird schon an sich beim Liegen braun ohne alle Zuhülfenahme von Osmiumsäure. Ebenso wenig wie der Annahme der Osmiumsäure als

Reagens auf Ferment, kann Vf. der Ansicht Nussbaum's zustimmen, dass eine normale, nach Einführung von Nahrung auftretende Secretion niemals den Gehalt der Drüse an Ferment erschöpfe; die Drüse enthält vielmehr regelmässig während der Thätigkeit viel weniger Ferment als beim Hunger. (Med. C.-Bl. 16. 438.)

A. Henninger, Untersuchungen über die *Peptone*. Die Peptone sind die letzten Producte der Pepsinverdauung der Eiweisskörper. Andere Fermente animalischer und vegetabilischer Natur (peptonisirende Fermente), ja selbst rein chemische Reactionen können zur Bildung analoger, wenn nicht identischer Substanzen führen; allein bis jetzt hat man nur die durch Pepsin selbst erzeugten Peptone näher untersucht. Seit den Untersuchungen von Lehmann weiss man, dass die Peptone eine grosse Neigung besitzen, Mineralsalze oder Basen zurückzuhalten, und zahlreiche Beobachter, welche sich mit diesen Verbindungen beschäftigt haben, fanden darin 3—7 p. c. Asche. In diesem Umstande liegt die hauptsächlichste Schwierigkeit der Darstellung der Peptone, und gleichwohl ist er wieder von Bedeutung, wenn man aus der Analyse die Formel für die Zusammensetzung berechnen will. Um die Mineralsalze theilweise zu beseitigen, benutzte Maly die beträchtliche endosmotische Eigenschaft derselben im Vergleiche mit den Peptonen, und gewann auf diese Weise ein Fibrinpepton, welches nur noch 0,64 p. c. Asche hinterliess. Vf. hat einen anderen Weg eingeschlagen. Anstatt von unreinen Eiweisskörpern auszugehen, befreite er dieselben zuvor von ihren mineralischen Salzen u. benutzte in den verschiedenen Phasen der Operation immer solche Reagentien, welche durch Präcipitation vollständig abgeschieden werden konnten. In diesem Sinne wandte er als Digestionsmittel Schwefelsäure an; zwar ist dieselbe weniger wirksam als Salzsäure, allein durch Verdoppelung oder Verdreifachung der Zeit gelangt man doch zur Vollendung der Verdauung. Das dazu benutzte Pepsin war auf verschiedene Weise erhalten worden: 1. in wässeriger Lösung durch Dialyse des natürlichen Magensaftes des Hundes, 2. in Glycerinlösung nach der Methode von Wittich, 3. sehr actives käufliches Pepsin. Die Eiweisskörper waren möglichst von den Mineralbestandtheilen befreit.

Fibrin. Die Substanz wurde in Wasser, welches 1 p. c. Salzsäure enthielt, aufgequellt, dann in einem leinenen Sacke gelinde ausgedrückt und mit häufig erneuertem destillirten Wasser ausgewaschen. Wenn man dafür sorgt, das Ausdrücken u. Malaxiren oft zu wiederholen, so lässt sich nach 3—4 Tagen alle Salzsäure aus dem Pepsin und folglich auch alle Salze, die darin löslich sind, beseitigen. Man bringt dann die gelatinöse Masse in starken Alkohol und erneuert diesen mehrmals. Die aufgequollenen Flocken des Fibrins ziehen sich hier allmälig zusammen u. nehmen wieder ihre ursprüngliche Beschaffenheit an. Vom Fette befreit man die Substanz durch länger fortgesetzte Behandlung mit Aether. Eine Verbrennung ergab einen Gehalt von nur 0,29 p. c. Asche. Diese Reinigungsmethode ist nur in der kalten Jahreszeit anwendbar.

Albumin. Dasselbe wurde durch Dialyse gereinigt und enthielt 0,43 mineralischer Substanz.

Caseïn. Gerahmte Milch wurde mit $^1/_{20}$ Natronlauge versetzt, durch wiederholte Behandlung mit Aether völlig entfettet und die opalisirende Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit verdünnter Phosphorsäure gesättigt u. zur Verhinderung der Fäulniss mit etwas Cyanwasserstoffsäure versetzt war, der Dialyse unterworfen. Nach Verlauf von 10—12 Tagen wurde die Flüssigkeit durch Kochen mit Essigsäure coagulirt und das Caseïn mit Wasser gehörig ausgewaschen.

Diese Eiweisskörper wurden nun bei 44° mit ihrem fünffachen Gewichte Wasser, welches 0,003 H_2SO_4 enthielt, und der zur raschen Verdauung nöthigen Menge Pepsin versetzt. Nach 3—4 Tagen wurde die Flüssigkeit filtrirt, die Schwefelsäure durch Baryt entfernt und bei 60—70° eingedampft. Der syrupartige Rückstand wurde mit Alkohol in geringen Quantitäten versetzt, bis die Flüssigkeit sich trübte u. nach ruhigem Stehen sich in zwei Schichten sonderte: eine untere klebrige, welche den kleineren Theil ausmachte und aus unreinem Pepton und gefärbten Substanzen bestand, und eine obere dünnflüssige von gelblicher Farbe. Diese wurde durchgeseiht und in ihr 6faches Gewicht 98proc. Alkohols gebracht, wobei man tüchtig schüttelte, um zu verhindern, dass der Niederschlag am Boden sich zusammenballte. Der Absatz von Pepton wurde dann in einer kleinen Menge Wasser gelöst und von Neuem durch Alkohol gefällt, worauf er völlig weiss erschien. Man erschöpfte ihn mit starkem Alkohol, zuerst in der Kälte, dann in der Wärme, und behandelte ihn endlich mit der zwei- bis dreifachen Menge Aether. Diese wiederholten Behandlungen mit Alkohol und Aether haben den Zweck, die in den Peptonen enthaltenen Eiweisskörper unlöslich zu machen; in der That hinterliess eine so behandelte Substanz beim Auflösen in Wasser einen geringen unlöslichen Rückstand. Die nochmals mit Alkohol gefällte Substanz lieferte dann ein in Wasser vollkommen lösliches Pepton. Aber trotzdem enthielt sie noch etwas fremder Substanz, denn ihre Lösung wurde durch Kaliumeisencyanür schwach getrübt, eine Reaction, die dem reinen Pepton nicht zukommt. Heath hat neuerlich (S. 197) bei der Darstellung des Albuminpeptons eine ähnliche Erscheinung beobachtet; aber er fügt hinzu, dass, wenn man dieses Pepton von Neuem 6 Stunden lang der Einwirkung von Pepsin unterwirft, ein

Product erhalten werden kann, welches mit Kaliumeisencyanür und Essigsäure nicht die geringste Trübung mehr giebt. Vf. hat dies mit seinen Peptonen nicht bestätigen können; allein es ist ihm auf anderem Wege gelungen, dieselben durch Dialyse von der fremden Substanz zu befreien. Die Dialyse der Peptone ist allerdings langwierig u. unvollständig, aber indem man die Operation 10 Tage lang fortsetzte, konnten doch mehrere Gramm absolut reinen Peptons erhalten werden. — Die von dem Fibrin, Albumin und Caseïn derivirenden Peptone bilden weisse amorphe, unschmelzbare, in Wasser u. Eisessig sehr leicht lösliche Pulver, besitzen eine schwach saure Reaction und verhalten sich wie schwache Amidosäuren. Durch einen sehr einfachen Versuch kann man die Entstehung von Verbindungen der Peptone mit Säuren zur Anschauung bringen. Wenn man die Peptonlösung mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vermischt, so entsteht unmittelbar ein reichlicher weisser Niederschlag, welcher sich bald zu einer klebrigen, fast farblosen Masse vereinigt. Diese bildet das Salz des Peptons, welches der angewandten Säure entspricht. Gegenüber von Reagentien verhalten sich alle diese Peptone vollkommen gleich. Von den Eiweisskörpern unterscheiden sie sich durch eine geringere Tendenz zum Coaguliren; sie stehen dem Gelatin in gewisser Hinsicht nahe, aber ihre warmen Lösungen gelatiniren beim Erkalten nicht. Dieses ähnlichen Verhaltens wegen könnte man die Peptone des Fibrins, Albumins und Caseïns für ein und dieselbe Substanz halten, doch unterscheiden sie sich in einem Punkte von einander; nämlich in ihrem Rotationsvermögen. Dasselbe ist beim Albuminpepton am schwächsten und beim Caseïnpepton am stärksten. Das Rotationsvermögen bildet auch bekanntlich den hauptsächlichsten Unterschied der Eiweisskörper. Man wird deshalb, so lange man letztere selbst als unter sich verschieden annimmt, auch ihre Peptone als verschiedenartige Körper auffassen müssen. (C. r. **86**. 1413.)

Franz Hofmeister, Ueber die *Rückbildung von Eiweiss aus Pepton*. Vorstehende Mittheilung veranlasst den Verfasser zu folgender Notiz. Im Verlaufe einer Untersuchung über den Leim, die er in nächster Zeit veröffentlichen wird, hat er gefunden, dass reine Gelatine durch anhaltendes Trocknen bei 130° vollständig in eine Substanz übergeht, welche alle chemischen Eigenschaften des Collagens besitzt. Diese Beobachtung bewog ihn, den analogen Versuch mit Pepton anzustellen, der in der That ein ganz entsprechendes Resultat lieferte. Wird trocknes bis auf eine kleine Menge Chloride von fremden Substanzen freies Fibrinpepton einige Stunden auf 140°, oder kürzere Zeit auf 160—170° erhitzt, so wird es unter Bräunung und Entwickelung alkalischer Dämpfe zum Theil in eiweissähnliche Substanzen umgewandelt. Kaltes Wasser löst einen grossen Theil des Productes auf, während ein flockiger Rückstand zurückbleibt, welcher die Reactionen des frisch gefällten Proteïns darbietet. Derselbe giebt nämlich in sehr verdünntem kohlensauren Natron gelöst die allgemeinen Reactionen der Eiweisskörper (Millon, Xanthoproteïnprobe und Biuretfärbung), ist fällbar durch Salpetersäure, durch Ferrocyankalium und Essigsäure, sowie durch die die Peptone nicht fällenden Metallsalze (schwefels. Kupfer, essigs. Blei). Seine Lösung in Alkali wird durch verdünnte Säuren reichlich gefällt; der Niederschlag löst sich wieder im geringsten Ueberschusse der Säure und wird durch vorsichtigen Zusatz von Alkali wieder erhalten. — In Salzlösungen ist auch der frisch gefällte Niederschlag nicht löslich. Concentrirte Kochsalzlösung fällt sowohl die sauere als die alkalische Lösung.

Dagegen giebt die von dem ungelöst gebliebenen Rückstande klar abgegossene Flüssigkeit Reactionen, die auf die Anwesenheit einer globulinähnlichen Substanz hinweisen. Die sehr schwach sauer reagirende Lösung trübt sich beim Verdünnen, stärker noch bei darauffolgendem Einleiten von Kohlensäure; die Trübung verschwindet fast völlig auf Kochsalzzusatz. Ueberdies ist die Lösung fällbar durch Erhitzen, durch Zusatz von Salpetersäure, Ferrocyankalium, Metallsalzen. (Ztschr. für physiol. Chem. **2**. 206.)

H. Ranke, Ueber das *Thymol* und seine *Benutzung bei der antiseptischen Behandlung der Wunden*. (Volkmann's Samml. klin. Vortr.; Med. C.-Bl. **16**. 425.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

S. Cloëz, *Künstliche Darstellung der natürlichen Soda durch Einwirkung von kohlensaurem Magnesium auf Chlornatrium*. Die Bildung der natürlichen Soda, welche man häufig an den Ufern oder in der Nachbarschaft der Salzseen im Orient und in warmen Klimaten findet, wurde von Berthollet durch die Einwirkung des kohlensauren Calciums auf Kochsalz erklärt; allein dieser Ursprung ist zweifelhaft und noch nicht durch den Versuch bestätigt worden. Man weiss, dass das Chlorcalcium durch das Di- oder Sesquicarbonat des Natriums ebenso gut wie durch das neutrale Carbonat zersetzt wird; ebenso verhält es sich mit Calciumsulphat und -nitrat. Wenn Calciumcarbonat, in den natürlichen Wässern durch überschüssige Kohlensäure gelöst, unter passenden Bedingungen auf ein Natriumsalz, z. B. Chlorid oder Sulphat, einwirkt, so könnte sich der Theorie nach Natriumdicarbonat und ein lösliches Kalksalz bilden; nun aber können diese Salze unter den bekannten Bedingungen in einer wässerigen Lösung nicht nebeneinander existiren; es bildet sich kohlensaurer Kalk, welcher sich niederschlägt, und ein gelöstes Natriumsalz. Nimmt man

aber statt des kohlensauren Calciums kohlens. Magnesium, durch überschüssige Kohlensäure in Wasser gelöst, so kann dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur auf Chlornatrium einwirken und alkalisches Dicarbonat neben Chlormagnesium erzeugen; die Reaction ist bis hierher die gleiche wie bei dem Calciumdicarbonat. Allein hierzu kommt nun der Umstand, dass das alkalische Dicarbonat und selbst das Sesquicarbonat die Lösung des Magnesiumsalzes nicht fällen. Lässt man das Gemenge beider bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so findet man im Rückstande lösliches alkalisches Dicarbonat und Magnesiumsalz. Vf. hat dieses Verhalten durch folgenden Versuch dargethan. Er suspendirte Magnesia, welche durch Glühen von Magnesiumnitrat erhalten war, in Wasser und leitete einen Strom von Salzsäure-freier Kohlensäure hindurch; die filtrirte Lösung enthielt 4,80 g Magnesiumcarbonat. Hierzu setzte man 7 g reines Chlornatrium. Ein Theil des Lösungsgemisches wurde an der Luft in einer flachen Glasschale verdampfen gelassen. Nach mehreren Tagen hatte sich etwas krystallisirte kohlensaure Magnesia abgesetzt; weiterhin bildeten sich cubische Krystalle von Chlornatrium u. schliesslich ein weisses opakes Salz, welches eine beträchtliche Quantität kohlens. Natron enthielt; überdies hatte sich noch Chlormagnesium gebildet. Als man den trocknen Rückstand mit einer geringen Menge Wasser aufnahm, erhielt man eine Lösung, welche zugleich Chlormagnesium und Natriumcarbonat enthielt. Diese Lösung bläute rothes Lackmuspapier, wurde durch Kalilauge, sowie durch eine Mischung von Natriumphosphat mit Ammoniak und endlich durch reines Chlorcalcium reichlich gefällt. Ein anderer Theil des gelösten Natriumcarbonates wurde nach dem Zusatze von Chlornatrium im Vacuum über Schwefels. abgedampft und hierbei erhielt man noch befriedigendere Resultate. Bei einem Versuche wurde der Verdampfungsrückstand mit 90proc. Alkohol behandelt, um das Chlormagnesium zu lösen und das Natriumdicarbonat zu isoliren; hierbei erhielt man dasselbe Resultat, doch kann dies nicht als ein Beweis für den während der Abdampfung stattgehabten Vorgang gelten; denn versetzt man ein Gemenge von neutralem kohlens. Magnesium und Kochsalz mit Alkohol, so erhält man ein wenig Chlormagnesium in Lösung. Im Ganzen zeigen diese Versuche die Möglichkeit der Zersetzung des Chlornatriums durch Magnesiumdicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Natriumdi- oder -sesquicarbonat. (C. r. **86**. 1446.)

F. Pisani, Ueber den *Lettsomit*, *Hypersthen* und *Labradorit des Hyperits* von Aveyron. (C. r. **86**. 1418.)

Zur Kenntniss des Erdöles,

von

FERD. FISCHER.

(Schluss.)

In Asien findet sich ferner Erdöl in Ostindien (Jahresber. der Chemie 1869. 1129), am Euphrat, bei Doulokee in Persien, in Birma (Rangoon) (Berg- u. hüttenm. Jahrbuch 1876. **14**. 148; Ztschr. für Paraffinindustrie 1876. 17), bei Yenau Gyong (im J. 1875 2000 hl Oel), auf Java (WAGNER's Jahresber. 1862. 668), in China und Japan. Nach den neuesten Berichten soll das Erdöl in 10 Provinzen Japans gefunden werden, zwar seit 1200 Jahren bekannt sein, aber erst seit 6 Jahren benutzt werden. Japan hat jetzt 5 Raffinerien, welche das sehr flüchtige Oel verarbeiten (Wochenschr. für Oel- und Fettwaaren 1878. 153).

In Centralafrika hat LIVINGSTONE stark Paraffin haltiges Erdöl entdeckt. Auch in Südaustralien bei Gimarocha und auf Neuseeland soll Petroleum gefunden werden (1871. 752).

Amerika (HÖFER, Petroleumindustrie Nordamerika's, 35—89. Berg- u. hüttenmännisches Jahrb. 1876. **14**. 152—187. American Chemist 1872. **2**. 401. Bulletin de la Société d'Encouragement 1876. **3**. 502. Engineer 1878. **45**. 93) hat Erdöl auf Cuba, Trinidad (Pol. J. **173**. 483) und Barbados, in Mexiko (Americ. Chem. 1872. **2**. 290), Venezuela, Ecuador, Peru, Bolivia (WAGNER's Jahresber. 1868. 728), Brasilien und neuerdings reiche Quellen in der argentinischen Provinz Jujuy. Besonders reich an Petroleum ist aber Nordamerika (Pol. J. **176**. 328; **225**. 504). Bezüglich

des geologischen Vorkommens kommt Höfer (a. a. O. S. 80 zu folgenden allgemeinen Schlüssen:

1. Sämmtliche Vorkommnisse des östlichen Nordamerikas gehören der paläozoischen Gruppe an.

2. Die verschiedenen Vorkommen liegen nicht in gleichem geologischen Horizonte, ja nicht einmal in derselben Gruppe.

3. Die tiefsten oder ältesten ölführenden Schichten gehören der untersilurischen Trentongruppe an (Manitouline-Insel und andere Punkte Canadas); das nächst höhere Niveau, von den bituminösen Niagarakalken von Chicago abgesehen, wird der Lower Heldenberg- und Oriskany-Gruppe zugerechnet (Vorkommen von Gaspé). Im Devon ist der Corniferous-Kalkstein der Träger des Rohöles von Enniskillen (Canada), den tiefsten Punkt der rentablen Vorkommen bildend. Die darauf folgende Hamiltongruppe enthält an ihrer oberen Grenze schwarze Schiefer (Genesee-Zone) mit bis 16 p. c. Bitumengehalt. Diese sind vorwaltend der Sitz der Gasquellen in Nordpennsylvanien und Ohio, ohne Petroleum in nennenswerthen Mengen zu führen. Die darauf liegende Chemuny-Gruppe führt die für die dermaligen Handelsverhältnisse dominirenden Oellager Pennsylvaniens. Selbst bis zu den untersten Gliedern der productiven Steinkohlenformation lässt sich die Oelführung nachweisen; weiter hinauf, also im Carbon, ist keine beachtenswerthe Petroleum führende Schicht.

4. Ein Theil der Vorkommen zeigt das Oel an bestimmte concordante Schichten gebunden (Pennsylvanien, Canada zum Theil), ein anderer führt das Petroleum in Spalten (Ohio, Westvirginien). In ersterem Falle sind durchweg die porenreichen Gesteine (Conglomerate, grobkörnige Sandsteine, cavernöse Kalksteine) die hervorragenden Träger des Oeles; an nur vereinzelten Stellen erwiesen sich auch die Schieferthone als ölführend, haben jedoch in den günstigsten Fällen nicht die Bedeutung der vorher genannten Gesteine.

5. In Canada, Ohio und Westvirginien, auch Pennsylvanien, ist die Hauptmenge des Oeles zweifelsohne an den Rücken der Anticlinalen aufgehäuft, welche letztere zuweilen so unbedeutend sind, dass sie erst durch genaue geodätische Messungen constatirt werden können. Die Anticlinalen sind somit der sicherste Anhalt beim Schürfen, und zwar führen die sanftgewellten das Oel in hervorragenden Quantitäten, während in den stärkeren Aufbrüchen derselben Formation im Alleghanygebirge nur vereinzelte Spuren von Petroleum gefunden werden.

6. Innerhalb einer Oelregion, welche das Oel in Schichten führt, liegen die einzelnen Niveaux nicht in gleicher Höhe, beziehentlich sie sind nicht gleichalterig.

7. In Klüften auftretendes Oel ist weder an eine Formation, noch an den petrographischen Habitus der Glieder derselben gebunden. Diese Klüfte pflegen am Rücken der Anticlinalen zu erscheinen.

8. Die einzelnen Oelgebiete von Pennsylvanien, Ohio, Westvirginien u. Kentucky-Tennessee liegen westlich vom Alleghanygebirge, und zwar zu diesem parallel.

Die eigentliche Oelregion Pensylvaniens ist ein schmaler, etwa 100 km langer Landstrich, der sich in SSW—NNO-Richtung zwischen dem Eriesee und Pittsburg hinzieht; von dieser über 8000 qkm grossen Fläche sind bis jetzt erst etwa 100 qkm productiv. Zwischen dem Eriesee und Huronsee in der Grafschaft Enniskillen, namentlich in den Bezirken Bothwell, Lambion und Kent, liegt das technisch wichtige Erdölvorkommen Canadas, und zwar auf einer Fläche von etwa 30 qkm zusammengedrängt. Die übrigen Fundorte in Canada am Cap Gaspé, in der Georgsbucht etc. sind ohne Bedeutung. In Nord-Ohio, an der Südküste des Eriesees, dem Oelgebiete von Enniskillen gegenüber, liegen die Nachbarcounties Cuyahoga und Lorain, in denen jahrelang wenig ergiebige Erdölbrunnen im Betriebe waren, jetzt aber aufgegeben sind. Auch Süd-Ohio, Westvirginien, Kentucky, Tennessee liefern nur wenig Oel.

Nach neueren Mittheilungen (Wochenschrift für Oel- u. Fettwaaren 1878. 84) sind auch die Oelbohrungen in Californien von Erfolg gewesen. Das Oelterrain ist in Ventura County (Landschaft), dem südlichen Theile des Staates Californien, und die Oelstrata erstreckt sich durch die ganze Landschaft von Osten nach Westen, das Schwefelgebirge (sulphur mountain) genannt, welches sich bis zur Höhe von 600 m erhebt und auf 21 km ausdehnt. Es sind sowohl nördlich wie südlich dieser Gegenden Oelquellen erbohrt worden; die meisten jedoch in 400 bis 500 m Tiefe. Die geologische Beschaffenheit gleicht ganz der pennsylvanischen; die Qualität des Oeles macht es jedoch weniger für Leucht- als mehr für Schmierzwecke geeignet, da es ein hohes spec. Gewicht hat (0,840 bis 0,860). Im rohen Zustande hat es eine dunkelgrüne Farbe und ist merkwürdig geruchlos. Vorläufig werden im Ganzen nicht mehr wie 300 Barrels täglich gewonnen und die in Betrieb gesetzten Quellen sind auf Pumpwerke gestellt. An der Südküste Californiens fliesst bereits seit 50 Jahren das Bitumen aus der Erde dem Meere zu — ein Bitumen, gleich dem in Trinidad, welches seiner Zeit bereits von den Spaniern zum Anstrich der Boote und Schiffe, sowie zur Dachdeckung gebraucht wurde, eine Anwendung, welche sich auch heute noch bewährt.

Entstehung des Erdöles. Ueber die Bildung des Erdöles gehen die Ansichten noch weit auseinander; stellte man doch, wie Wrigley (Special report S. 143) berichtet, in Nordamerika sogar allen Ernstes die Vermuthung auf, dass es der Urin von Wallfischen sei, welcher durch unterirdische Canäle vom Nordpole hier zusammenfliesse.

Nach Berthelot (Comptes rendus 1866. **62.** 949) sollen sich im Innern der Erde aus Kohlensäure und Alkalimetallen Acetylüre bilden, die mit Wasserstoff Acetylen, (C_2H_2), geben, aus dem Erdöle und theerähnliche Producte entstehen.

H. Byasson (Revue industrielle 1876. 454) hat durch Erhitzen von Wasser, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in Eisengefässen zur Rothgluth flüssige, dem Erdöle ähnliche Kohlenstoffverbindungen bekommen. Da nun Petroleum in der Nähe von Vulcanen auftritt, begleitet von Salz, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, so nimmt er an, dass Meerwasser in Erdspalten eingedrungen sei, verschiedene Stoffe, namentlich Meereskalke mitgerissen und unter dem Einflusse der hohen Temperatur in Berührung mit metallischem Eisen oder auch Schwefeleisen Erdöl gebildet habe.

Auch D. Mendelejeff (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1877. 229) führt aus, dass die Bildung des Erdöles vorsilurisch sein müsse, die Entstehung desselben aus Organismen daher unwahrscheinlich sei. Von der Kant-Laplace'schen Hypothese von der Entstehung der Erde ausgehend, nimmt er in der Erde eine Ansammlung von Metallen an. Wenn man nun voraussetzt, dass unter den Metallen Eisen vorwaltet, was nicht unwahrscheinlich ist, da dasselbe in Menge auf der Sonne und in den Meteorsteinen verbreitet ist, und die Existenz von Kohlenstoffverbindungen der Metalle zulässt, so wird dadurch nach seiner Ansicht nicht nur die Entstehungsweise des Steinöles, sondern es werden auch alle Eigenthümlichkeiten seines Vorkommens an solchen Orten, wo die Erdschichten in Folge von Gebirgsemporhebungen von der inneren Seite einen Bruch erlitten haben müssen, begreiflich. Durch einen auf diese Weise entstandenen Riss musste das Wasser zu den Kohlenstoffmetallen dringen, bei der hohen Temperatur und Druck auf dieselben einwirken und dabei Metalloxyde u. gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden. Die letzteren stiegen in Dampfform bis zu denjenigen Erdschichten empor, wo sie sich verdichteten und die lockeren Sandsteine, welche viel ölartige Producte aufzunehmen fähig sind, durchtränkten. Mit einer solchen Erklärung der Steinölgenesis vertragen sich angeblich viele andere Naturerscheinungen: das Vorherrschen von Elementen von geringem Atomgewichte an der Erdoberfläche; die Verbreitung des Mineralöles in geraden Linien oder in Bogen grösster Kreise; der Zusammenhang desselben mit dem Vulcanismus, welcher von

vielen Forschern und besonders von Abich beobachtet war; die magnetischen Erscheinungen der Erde und viele andere Naturerscheinungen. Die ferneren Metamorphosen des Steinöles, die Entstehung von Grubengas und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus ihm, die chemische Zusammensetzung des Mineralöles aus verschiedenen Gegenden und des Salzwassers, welches das Steinöl stets begleitet, lässt Mendelejeff vorläufig unerörtert.

Dumas, H. Rose und Bunsen nehmen an, dass das Erdöl den Kohlenwasserstoffen des Steinsalzes entstamme. Beim Lösen desselben durch unterirdisches Wasser entwichen dieselben theils gasförmig, theils wurden sie durch hohen Druck verdichtet.

Fötterle glaubt das Erdöl Galiziens aus den sehr bitumenreichen schwarzen Schiefern der eocänen Menilitgebilde herleiten zu müssen, durch welche dasselbe zu Tage tritt, und schreibt der Zersetzung von Schwefelkiesen, sowie äusseren Temperatur- und Witterungsverhältnissen hierbei einen wesentlichen Einfluss zu. Windakiewicz hält dem entgegen, dass dann die Oelbildung ein an der Oberfläche vor sich gehender Process sei; Erdöl findet sich aber auch in grösseren Tiefen und meist an Orten, an denen die Schiefer gar nicht vorkommen (Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1875. **23.** 115. Vergl. Bischof, Geologie 1863. **1.** 789).

Der sonst weit verbreiteten Ansicht, dass das Erdöl unterirdischen Verkohlungs- oder Verbrennungsvorgängen von Steinkohlenlagern entstamme, trat Reichenbach (Schweigger's Journal **59.** 19) mit der Thatsache entgegen, dass das beim Verkohlen von Steinkohlen erhaltene Oel völlig verschieden sei von Erdöl; letzteres enthalte namentlich kein Paraffin und Eupion, welches in den Producten der trocknen Destillation niemals fehle. Da er nun beim Destilliren von Steinkohle mit Wasser ein Oel erhielt, welches dem Steinöle von Amiano und auch dem Terpentinöle sehr ähnlich war, so hielt er dieses für das Terpentinöl der vorweltlichen Pinien und als solches in den Kohlen fertig gebildet, aus denen es durch die Erdwärme abgeschieden werde. Gregory wies dann im Steinöle von Rangoon Paraffin u. Eupion nach und betrachtete dasselbe daher wieder als ein Product der trocknen Destillation. Auch Kobell (Journ. f. prakt. Chem. **4.** 1; **8.** 305) schloss sich dieser Ansicht an, meinte aber, dass die das Material liefernden Kohlen alles Bitumen verloren haben müssten, weshalb nicht die gewöhnliche Steinkohle, vielleicht aber der Anthracit als Destillationsrückstand anzusehen sei. F. v. Hochstetter (Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt **15.** 206), der im Jahre 1865 die galizischen Oelfelder bereist hat, meint, dass das dortige Erdöl aus einer unter dem Karpathensandsteingebirge sich hinziehenden Steinkohlenformation herzuleiten sei — eine Ansicht, welcher Strippelmann (a. a. O. S. 84) entgegentritt.

B. Kerl (Muspratt's Chemie, Braunschweig 1877, **5.** 984) führt aus, dass gegen die Annahme einer trocknen Destillation die Umstände sprechen, dass dasselbe auch in älteren Schichten vorkomme. Das durch trockne Destillation aus Kohle u. bituminösen Schiefern erhaltene Oel enthält neben gesättigten viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Glieder der Benzolreihe, Säuren (Phenol, Kresol etc.), Ammoniumverbindungen, Naphthalin, Anthracen etc., die dem Steinöle fehlen. Da nun nach den Versuchen von J. A. Le Bell die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Berührung mit Wasser sich langsam verändern, so könnten auf diese Weise die ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus einem durch trockne Destillation entstandenen Erdöle verschwunden sein (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1876. 60. Comptes rendus 1875. **81.** 967).

Wahrscheinlicher ist die Bildung des Erdöles durch Zersetzung von Organismen bei niedriger Temperatur. Nach T. St. Hunt (Chemical and geological essays 1875. 168) und Lesquereux sind es ausschliesslich Meerespflanzen, namentlich Algen, bei deren langsamer Zersetzung unter Meerwasser, welchem das die Erdölquellen begleitende Salz entstammt, Gase und bituminöse Stoffe entstanden, die, durch übergelagerte thonige Gebirgsschichten eingeschlossen, das Erdöl bildeten. Dieser Ansicht

wird entgegengehalten, dass Steinöl auch oft unmittelbar aus Steinkohlenflötzen hervortritt, welche nachweisbar nur aus Landpflanzen gebildet worden sind. In manchen Steinkohlenwerken schwitzt und fliesst es aus dem davon imprägnirten Gesteine aus. Bei Coal-Port in Skropshire wurde sonst ein Fass täglich gesammelt, und in den Schichten von Dawley und The Dingle bildet das Bergöl förmliche Traufen, gegen welche die Bergleute durch Breter geschützt werden müssen (Industriebl. 1877. 158.)

Well und Krüger haben auf Trinidad fossile Pflanzen gefunden, welche theils in Erdöl, theils in Lignit verwandelt waren, nicht durch Destillation, sondern durch einen eigenthümlichen chemischen Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur und unter den gegebenen Bedingungen des dortigen Klimas. Auch Windakiewicz (a. a. O. S. 116) hält das Petroleum lediglich für vegetabilischen Ursprunges, da dasselbe kein Ammoniak enthalte, meint aber, dass Kohlenflötze, bituminöse Schiefer, fein durch ein Gestein vertheilte Pflanzentheile, Algen oder Baumstämme diese Kohlenwasserstoffe abgesondert haben können. Aehnlich äussert sich Draper (Polyt. Journ. 178. 111.)

Im Gegensatze hierzu hält Höfer (a. a. O. S. 88) es zwar für möglich, dass Ueberbleibsel einer marinen Flora zur Oelbildung mitgewirkt haben, obgleich keine bituminösen Fucoidenschiefer bekannt sind; ihm will es jedoch scheinen, dass nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft man nur thierische Reste (Saurier, Fische, Mollusken) als Ausgangspunkt zur Erklärung der Petroleumgenesis mit Sicherheit voraussetzen darf, aus welchen sich unter Mitwirkung der Erdwärme durch eine allmälige Destillation unter entsprechendem Drucke das Rohöl gebildet hat. Schon früher hatte Bertels (Wagner's Jahresber. 1875. 1059) angegeben, dass die Naphta im Kaukasus durch die Zersetzung von Mollusken entstanden sei. Nach Müller (Ztschr. für Paraffinindustrie 1876. 70 u. 97) häuften sich am Boden der Urmeere die zahllosen thierischen Leichen ganzer Schöpfungsperioden an, wurden mit Schlamm bedeckt und bildeten nun durch langsame Zersetzung das Erdöl, welches sich theils in unterirdischen Becken sammelte, theils in den auflagernden Erdschichten verbreitete. Nach Fraas entstammen die in Syrien auftretenden bituminösen Ablagerungen (Asphalt etc.) der Thierwelt des Kreidemeeres. Der in den oberen Schichten der Juraformation vorkommende, von Erdöl begleitete Asphalt in Limmer bei Hannover ist ebenfalls thierischen Ursprunges.

Harper führt in seinem erwähnten Buche die Bildung des Erdöles auf die Zersetzung grosser Massen organischer Körper des Thier- und Pflanzenreiches zurück, namentlich in der Devon- und Kohlenformation. In der mesozoischen Gruppe, von der Triasformation bis zur Kreide ist daher nur wenig Erdöl zu finden, noch weniger in der Tertiärformation. Strippelmann (a. a. O. S. 84) schliesst sich dieser Ansicht an. Er führt aus, dass das Erdöl aus der Silur- u. Devonformation nur thierischen Ursprunges sein kann, da die Bedingungen für das Pflanzenleben noch zu ungünstig waren, dass das Erdöl der Kohlenformation theils thierischer, theils pflanzlicher Abstammung sei, dass schliesslich die jüngeren Formationen nur wenig Erdöl liefern konnten. Er hält es für zweifellos, dass die Petroleumbildung an die Silur-, Devon- und Kohlenformation gebunden sei, dass die unter Mitwirkung grösserer Erdwärme vor sich gehende Zersetzung der massenhaft angehäuften pflanzlichen u. thierischen Stoffe in ungekannten Tiefen sich noch in Thätigkeit befindet und, je näher wir derselben durch Bergbau rücken, wir auch auf eine Zunahme der Erdölmengen rechnen können. Aus diesem Herde der Erzeugung u. dessen Sammelräumen sind die jetzt [illegible] Oelzonen zum Theil durch Gascondensationen, theils durch Capillaran[illegible]füllt worden und werden noch jetzt gefüllt.

[illegible]ung, Verarbeitung und Anwendung des Erdöles sollen in einem fol[illegible] besprochen werden. (Pol. J. 228. 531; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Prüfung von Schmierölen, von C. Deite. An ein Schmiermittel hat man die folgenden Anforderungen zu stellen: Es muss die Reibung möglichst vermindern und die durch die Reibung entstehende Wärme beseitigen, es muss diese Eigenschaft dauernd besitzen, d. h. es darf beim Gebrauche, beim längeren Liegen an der Luft etc. seine Schmierfähigkeit nicht verlieren und es darf ausserdem keine chemische Wirkung auf die reibende Fläche ausüben, muss vielmehr sich derselben gegenüber vollständig neutral verhalten. Hauptschmiermaterialien sind die Fette und die fetten Oele, die Harzöle und die Mineralöle. Letztere beide werden selten angewandt, sondern meist mit Fetten resp. fetten Oelen gemischt. Die Frage, ob das Schmiermittel eine chemische Wirkung auf die reibenden Flächen ausübt kommt in Betracht, wenn fette Oele oder Harzöle als Schmiermittel für Metalle verwendet werden; die Oele müssen für diesen Fall vollständig neutral sein, sie dürfen nicht freie Fettsäuren resp. Harzsäuren enthalten. Zur Auffindung und Bestimmung freier Säuren im Harze sind bereits früher verschiedene Methoden mitgetheilt worden (vergl. Rümpler 1870. 790, Burstyn 1875. 665, Wiederhold 1877. 669). Die Bedingung, dass ein Schmiermittel seine *Schmierfähigkeit* nicht mit der Zeit einbüsst, kommt hauptsächlich bei den fetten Oelen in Frage. Von den trocknenden Oelen geben manche Anfangs als Schmiermittel sehr gute Resultate, aber nach Verlauf einiger Zeit verdicken sie sich und hemmen die Bewegung der Maschine. Es ist deshalb nothwendig, bei Untersuchung von Schmiermitteln den Einfluss der Zeit sorgfältig zu berücksichtigen. Eine Oelprobe in diesem Sinne ist von **Nasmith** angegeben: Eine 2 m lange und 10 cm breite Eisenplatte, auf deren Oberfläche sechs gleich grosse, der Länge nach gehende Rinnen ausgehobelt sind, wird in geneigter Lage mit einem Gefälle von etwa 2 cm auf 2 m aufgestellt und in folgender Weise benutzt. Angenommen, man habe sechs verschiedene Oelsorten zu prüfen und wünsche zu erfahren, welche von denselben am längsten unter Einwirkung der Luft und in Berührung mit dem Eisen flüssig bleibt, so giesst man am oberen Ende der Platte in jede Rinne eine gleich grosse Quantität je eines dieser Oele und zwar gleichzeitig ein. Dies geschieht mittels einer Reihe kleiner Messingröhren, die eine bestimmte Quantität Oel fassen und gleichzeitig umgekippt oder geöffnet werden. Die Oele beginnen nun gleichzeitig ihren Lauf abwärts auf der Platte; eines hat am ersten Tage einen Vorsprung, ein anderes am zweiten oder dritten Tage; mit dem fünften Tage stellt sich gewöhnlich das richtige Resultat heraus. Die schlechten Oele, wenn sie auch Anfangs gut liefen, kommen bald zum Stillstand, während die guten Oele ihren Lauf fortsetzen und erst nach allmäliger Gerinnung still stehen; nach Verlauf von 8 oder 10 Tagen bleibt kein Zweifel mehr, welches Oel dem anderen vorausgeeilt ist.

Man verwendet bekanntlich sowohl feste als flüssige Schmiermittel. Durch ein recht dünnflüssiges Schmiermittel, welches leicht in die feinsten Poren eindringt, wird die Reibung am meisten vermindert; aber bei sehr dünnflüssiger Schmiere ist es nicht zu vermeiden, dass bei grosser Schnelligkeit der Bewegung meist ein grosser Theil herausgeschleudert wird und verloren geht. Ebenso wird, wenn die reibenden Flächen einen starken Druck auf einander ausüben, ein Theil der Schmiere herausgepresst, so dass Metall mit Metall in Berührung kommt, also starke Reibung entstehen würde. Daher ist es für die meisten Zwecke erforderlich, dass die Schmiermittel eine gewisse Consistenz, eine gewisse Zähflüssigkeit besitzen, wodurch allerdings die Reibung nicht auf ein Minimum gebracht wird. Um diese Consistenz, den „Körper" eines Schmiermittels zu bestimmen, kann man die Zeit benutzen, welche dasselbe gebraucht, um aus einer Oeffnung von bekannter Weite bei bestimmter Temperatur auszufliessen. Auf diesem Principe beruht der Apparat, der von Coleman construirt und in Young's Paraffin light and mineral oil Company angewandt wird. (Chemiker-Ztg. 1878; Pharm. Centralh. 19. 109.)

Ueber Phenoldidiazobenzol, von H. Caro und C. Schraube. Peter Griess entdeckte 1864 unter den Zersetzungsproducten des salpetersauren Diazobenzols zwei phenolartige Verbindungen von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$ und $C_{18}H_{14}N_4O$. Da diese Formeln die Elemente des Phenols und des Diazobenzols einschliessen, so bezeichnete Griess die erstere derselben mit dem Namen Phenoldiazobenzol, die zweite als Phenoldidiazobenzol. Das Phenoldiazobenzol wurde 1870 von Kekulé und Hidegh durch Einwirkung von Phenolkali auf Diazobenzol erhalten und als ein Hydroxylderivat des Azobenzols erkannt. Griess zeigte dann 1876, dass durch einen zweiten Eingriff des Diazobenzols in dieses Oxyazobenzol das Phenoldidiazobenzol sich bildete, und stellte für dasselbe die Constitutionsformel: $\begin{matrix} C_6H_5—N=N \\ C_6H_5—N=N \end{matrix}\!>\!C_6H_3OH$ auf. Gleichzeitig wies derselbe an einigen Beispielen die Allgemeinheit dieses Vorganges nach. Dieser Verbindung konnte aber auch die Constitutionsformel: $\begin{matrix} OH.C_6H_4—N=N \\ C_6H_5—N=N \end{matrix}\!>\!C_6H_4$ entsprechen, welche insofern von der Griess'schen Anschauung abweicht, als nach derselben der Eingriff des Diazobenzols in der Benzolseite des Oxyazobenzols und nicht in dessen Phenolseite sich vollzieht. Eine Verbindung von letzterer Constitution war voraussichtlich aus der Diazoverbindung des Amidoazobenzols u. Phenolkalis zu erhalten, nach der Gleichung:

$$C_6H_5—N=N.C_6H_4.N=N.OH + C_6H_5OH = C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=N—C_6H_4OH + H_2O.$$

Dieselbe musste durch nascirenden Wasserstoff in Anilin, Paradiamidobenzol und Paramidophenol zerfallen. Der Versuch ergab die Richtigkeit dieser Voraussetzung und die Verschiedenheit der erzeugten Verbindung von dem Griess'schen Phenoldidiazobenzol. Dem letzteren kommt mithin die von Griess vorgeschlagene Constitutionsformel zu. Bei dieser Gelegenheit wurde die Diazoverbindung des Amidoazobenzols, welche bereits von Kekulé erhalten und von A. Kopp eingehender untersucht worden war, auf ihr Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Jodwasserstoffsäure, Amidoverbindungen und Phenole näher geprüft. Es ergab sich, dass dieselbe sich in allen Reactionen dem Diazobenzol analog verhält. Durch Einwirkung von Alkohol wurde Azobenzol erhalten und auf diese voraussichtlich allgemeine Darstellungsmethode von Azoverbindungen der Kohlenwasserstoffe hingewiesen. Das nach dieser Reaction entstehende Azonaphtalin ist verschieden von dem bisher bekannten. Durch Einwirkung von Anilin auf die Diazoverbindung bildet sich ein neuer Amidoazokörper, welcher seinerseits wieder eine Diazoverbindung liefert etc., eine Reaction, die voraussichtlich zum Aufbau complicirter Azoketten führen wird. In gleicher Weise werden Verbindungen mit Metadiaminen, Resorcin u. tertiären Aminen erhalten. Griess hat bereits die Bildung aller derartigen Verbindungen vorgezeichnet und ein umfassendes Studium der Gesetze in Aussicht gestellt, welche die Genesis dieser unabsehbaren Klasse von Azoverbindungen beherrschen, von denen bereits mehrere auch eine technische Bedeutung als Farbstoffe erlangt haben. Die Vff. beabsichtigen daher nicht die Einzelbeschreibung der aus der Diazoverbindung des Amidoazobenzols nach Griess'scher Methode zu erhaltenden Azofarbstoffe zu unternehmen. Zum Schluss wird darauf hingewiesen, dass Griess bereits 1866 das Phenoldiazobenzol und das Phenoldidiazobenzol als gelbrothe Farbe in Vorschlag brachte, und dass durch seine Entdeckung der Azobenzolsulphosäure und zahlreicher Sulphosäuren der Azophenolfarbstoffe die Farbentechnik eine werthvolle Bereicherung erhalten hat. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 143.)

Ueber ein sehr auffallendes Verhalten des Zinnchlorürs zu chlorsaurem Kali, von R. Böttger. Reibt man 2 Gewthle. Zinnchlorür u. 1 Thl. Kaliumchlorat in gepulvertem Zustande zusammen, so erhitzt sich die Masse sehr stark; es entweicht hierbei nebst chloriger Säure eine grosse Menge Wasserdampf und als Rückstand erhält man eine gelbliche Masse, die in siedendem Wasser gelöst beim Erkalten überchlorigsaures Kali in prachtvoll glänzenden glimmerartigen Krystallen absetzt, während die darüberstehende opalisirende, milchige Mutterlauge Zinnchlorid ist. (Arch. Pharm. [3] 12. 275.)

Verbesserte Bereitung des gelben Jodquecksilbers, nach Le Canu. 5 g Quecksilber werden mit 20 Tropfen Alkohol so lange in einem Mörser verrieben, indem der verdunstende Alkohol durch anderen ersetzt wird, bis das Quecksilber vollständig getödtet ist. In kleinen Portionen werden 3 g Jod nach und nach zugesetzt unter fortwährendem raschen Reiben, so dass nach 10 Minuten das Protojodür fertig ist. Ein Auswaschen mit Alkohol ist unnöthig, indem es frei von allem rothen Jodquecksilber ist. (Arch. Pharm. [3] 12. 276.)

Ueber das gelbe Quecksilberoxyd, von Gille. Die beste Darstellungsmethode besteht in der Ausfällung einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Kalkwasser. Das hierdurch erhaltene Oxyd ist heller als das durch Natron oder Kali ausgefällte und, weil das Fällungsmittel kein Carbonat enthält, auch reiner. Indessen hält es trotz allen fortgesetzten Auswaschens immer noch Spuren von Kalk zurück. (Arch. Pharm. [3] 12. 275.)

Aufbewahrung von Natrium in metallisch glänzendem Zustande, nach R. Böttger. Das hierzu von dem Verf. früher (1874. 802) empfohlene Verfahren ändert derselbe jetzt dahin ab, dass man das zu reinigende Metall zuerst in Aethyläther, dem man einige Tropfen absoluten Alkohols zugesetzt, einträgt und darin so lange belässt, bis das Metall spiegelglänzend erscheint, dasselbe sodann in ein mit Petroleumäther gefülltes Schälchen überträgt und schliesslich in mit reinem Naphtalin gesättigten Petroleumäther aufbewahrt. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1876/77. 26.)

Standpunkt unserer Kenntniss über die diastatischen Vorgänge, von Maerker. Der Vorgang der Einwirkung von diastatischen Fermenten der gekeimten Getreidekörner auf das Stärkemehl ist oft untersucht und trotzdem nicht in allen Richtungen aufgeklärt. Die älteste Ansicht, dass Stärke sicher vollkommen in Dextrose übergeführt werden könne, ist jedenfalls unrichtig, indem als constantes Product Dextrin auftritt. Ueber die Mengen von Dextrin gehen die Angaben weit auseinander, nach Musculus sollen aus 3 Stärkemehl 2 Dextrin und nur 1 Zucker entstehen, nach Schwarzen's, vom Vf. bestätigten Untersuchungen entstehen aber bei der Normaltemperatur von 48°R. auf 1 Z — 1 D. Diese Annahme muss nun aber eine Veränderung erfahren, indem der entstehende Zucker nicht Dextrose, sondern eine von Dubrunfaut entdeckte, aber in Vergessenheit gerathene Zuckerart Maltose benannt ist; da die Maltose nur $^2/_3$ des Reductionsvermögens der Dextrose besitzt und da man die diastatische Gleichung aus dem Reductionsvermögen berechnet hatte, so müssen unter der Annahme, dass durch die Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl die Hälfte des Reductionsvermögens, wie es durch Schwefelsäure hergestellt wird, entsteht, von 4 Stärkemehlgruppen 3 zu Maltose werden, während eine zu Dextrin wird.

Ueber die Einwirkung der Diastase bei höheren Temperaturen existiren ebenfalls abweichende Angaben, die Grösse der Schwächung der Diastaseeinwirkung liegt jedoch schon ziemlich tief, bereits bei 65° C. wird der Maltosegehalt des convertirten Gemisches bereits um mehrere Procente erniedrigt; bei noch höherem Steigen der Temperatur entsteht aber wiederum ein ziemlich constantes Verhältniss von Maltose und Dextrin (2 Stärke werden zu 1 Maltose und 1 Dextrin). Vielleicht sind es daher 2 diastatische Fermente, von denen das Eine bereits bei niedrigeren Temperaturen ertödtbar, viel Maltose und weniger Dextrin erzeugt, das Zweite erst bei höheren Temperaturen absterbend mehr Dextrin und weniger Maltose erzeugt.

Auf Dextrin scheint das zweite diastatische Ferment nicht zu wirken, dagegen wird das Dextrin durch frische nicht erwärmte Diastase sehr wohl verzuckert. Ebenso wie durch höhere Temperaturen werden die diastatischen Fermente durch die Anwesenheit von Säuren in ihrer Wirkung beeinflusst. Wenig Säure hat dieselbe Wirkung wie Temperaturen von 52—56° R. (mehr Dextrin gebildet) mehr Säure vernichtet die Diastasewirkung ganz. Die Nachwirkung der Diastase auf das Dextrin, welches entgegengesetzt den Angaben Borfoed's nicht direct vergährbar ist, schilderte Brown eingehender in ihrer Wichtigkeit. Eine solche Nachwirkung sei nothwendig, um das Dextrin für die Alkoholerzeugung bei der Spiritusfabrication zu verwerthen. Als Reagens für die Unterscheidung von Maltose und Dextrin wurde das von Borfoed angegebene Reagens, eine schwache saure Lösung von essigsaurem Kupfer, empfohlen; dasselbe wird durch Dextrin reducirt, durch Maltose jedoch nicht, während beide Zuckerarten alkoholische Zuckerlösung reduciren. (Naturf.-Versamml. zu München 1877. 222.)

Erzeugung eines tiefen, wie eines hohen Temperaturgrades durch Ammoniumnitrat, von R. Böttger. Dass dieses Salz zur Erzeugung niedriger Temperaturen durch Auflösung in Wasser sich besonders eignet, ist bekannt: Wasser von 20° wird, wenn man die gleiche Menge Ammoniumnitrat darin löst, in kürzester Zeit auf mehrere Grade unter Null abgekühlt. Versetzt man nun, sobald dieser Kältegrad eingetreten, die Salzlösung mit einer dem angewandten Salze gleichen Quantität Zinkstaub, so kommt das Ganze in wenigen Augenblicken in's heftigste Sieden, wobei, wenn man den Versuch in einem Glaskolben oder Becherglase anstellen wollte, diese Gefässe wegen der so plötzlich eintretenden Temperaturveränderung unfehlbar zertrümmert werden würden, weshalb es rathsam erscheint, diesen interessanten Versuch in einem metallenen Gefässe anzustellen. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankfurt a. M. 1876/77. 21.)

Hervorrufung rotatorischer Bewegungen des Quecksilbers, von R. Böttger. Bringt man einen ca. 3 bis 4 mm im Durchmesser haltenden Tropfen chemisch reinen Quecksilbers in ein mehr flaches als tiefes Uhrglas, überschüttet denselben vollständig mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyde und bringt dann mittels eines Glasstäbchens ein Stecknadelkopf grosses Stück ganz dünnen Zinkbleches mit dem Quecksilbertropfen in Contact, so bemerkt man in den meisten Fällen zuerst eine Art von Zucken und Pulsiren in dem Metalltropfen u. kurze Zeit darauf, besonders wenn man noch ein zweites Zinkblechstückchen dem Quecksilbertropfen zufügt, sieht man diesen in eine schnelle rotatorische Bewegung gerathen, die nicht selten mehrere Minuten anhält und unstreitig eine Folge ist von auftretenden elektrischen Strömungen. Sobald bei fernerem Zusatze von Zink das Quecksilbertröpfchen so zu sagen mit Zink gesättigt ist und dasselbe sich mit einem grauen Häutchen überzieht, hört plötzlich alle Bewegung des Quecksilbers auf. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1876/77. 25.)

Einfache Methode der Gewinnung einiger Salze in höchst fein zertheiltem Zustande, von R. Böttger. Es kommt gar häufig vor, dass man bei chemischen Arbeiten schnell einer bei gewöhnlicher Temperatur völlig gesättigten Lösung dieses oder jenen Salzes benöthigt ist; in einem solchen Falle ist es wünschenswerth, dergleichen Salze in höchst fein zertheiltem Zustande vorräthig zu haben. In dieser Gestalt erhält man sie nun leicht, wenn man die betreffenden in der Siedehitze bereiteten Salzlösungen tropfenweise in möglichst wasserfreien Alkohol einfallen lässt. Selbstverständlich lassen sich auf diese Weise nur solche Salze in Gestalt zarter Pulver darstellen, welche in Alkohol entweder unlöslich oder schwer löslich sind, z. B. Ferro- und Ferridcyankalium, Eisenvitriol, Kupfervitriol, schwefelsaures Nickel etc. (Jahresber. der phys. V. zu Frankf. a. M. 1876/77. 16.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N° 36. Chemisches 4. September 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermochemische Untersuchung einiger Substitutionsproducte der Essigsäure, Benzoës- u. des Phenols, von W. Louguinine. — Thermische Untersuchungen über die Chromate, von F. Morges. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Regnauld, *Einfluss des physikalischen Zustandes des Galliums auf sein elektrochemisches Verhalten.* Der sehr niedrige Schmelzpunkt des Galliums und die weiten Grenzen, zwischen denen das Metall im Zustande der Ueberschmelzung bleiben kann, gehören zu den charakteristischen Eigenthümlichkeiten desselben und gestatten einen Versuch auszuführen, zu welchem sich die übrigen Metalle nicht eignen. Vor einigen Jahren hat Vf. gezeigt, dass ein Metall, je nachdem sich dasselbe unter Absorption oder Entwickelung von Wärme mit Quecksilber verbindet, in der elektrochemischen Reihe mehr nach dem positiven oder negativen Ende hin rückt. Das Zink z B., welches bei der Amalgamation Wärme absorbirt, steht dem Kalium näher als das reine Zink, während das amalgamirte Cadmium, welches bei der Verbindung mit Quecksilber Wärme entwickelt, weiter vom Kalium absteht als das feste Cadmium. Die Untersuchung der thermischen Bedingungen, welche die Erscheinung des Schmelzens und der Verbindung ähnlicher Körper begleiten, hat den Vf. zu der Annahme geführt, dass die disponible chemische Arbeit nicht allein eine Function der specifischen Natur der Atome, sondern auch der Summe von Calorien ist, welche sie in einem bestimmten physikalischen Zustande enthalten. Um dieser mechanischen Interpretation die experimentelle Bestätigung durch einen Versuch zu geben, bei welchem kein zweites Metall intervenirt, hat Vf. eine hydroelektrische Kette gebildet, in welcher sich das flüssige Metall im Verhältniss zu demselben Metalle im festen Zustande in negativer Spannung befindet. Aber die Schmelztemperaturen der zu diesen Versuchen anwendbaren Metalle sind entweder zu niedrig oder zu hoch, als dass die Lösungen, die mit ihnen in Berührung zu bringen sind, im flüssigen Zustande bleiben könnten. Ueberdies werden die Versuche durch die dabei auftretenden thermoelektrischen Ströme gestört, welche eine erhebliche Fehlerquelle darbieten, sobald die Wirkungsgrösse annähernd derjenigen gleich ist, welche durch den zu beobachtenden Process selbst hervorgebracht wird. Das Gallium dagegen ist zu derartigen Versuchen ausserordentlich geeignet, und die Resultate die Vf. damit erhielt, sind glatt und entscheidend. Vf. bildete eine Kette, in der die metallischen Elemente flüssiges und festes Gallium und die verbindende Flüssigkeit eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Gallium war. Trotz der geringen Dimensionen dieses hydroelektrischen Paares (ungefähr nur 4 □mm) konnte Vf. doch an einem Galvanometer mit feinem Drahte eine Ablenkung von mehr als 40° beobachten, die in Bezug auf ihre Richtung vollkommen constant war und durch ihren unveränderlichen Sinn bewies, dass in einem Elemente, welches durch das gleiche Metall in festem und flüssigem Zustande gebildet wird, das flüssige Metall in negativer, das feste dagegen in positiver Spannung ist; das erstere functionirt wie Zink, das letztere wie Kupfer, Platin, oder Kohle in den bekannten Elementen. Obwohl Vf. die Grösse der elektromotorischen Kraft noch nicht direct messen konnte, hält er doch die Thatsache selbst für wichtig genug, um sie zur allgemeinen Kenntniss zu bringen. Er gedenkt später durch Verbindung dieses neuen Elementes mit anderen in „Opposition" (1858) die fehlende Bestimmung der elektromotorischen Kraft nachzuholen. (C. r. 86. 1457.)

Fr. Exner und **G. Goldschmiedt**, *Einfluss der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen des Wassers.* (Wien. Sitzungsber. II. **76**. 455.)

Rob. Muenke, *Kalklicht-Lampe.* Vf. benutzt die von Th. Fletscher bereits für Gebläselampen in Anwendung gebrachte vorgängige Erhitzung der Gebläsegase zur Erzeugung einer hohen Flammentemperatur und leitet die erwärmten Gase durch eine schräg nach unten umgebogene Ausströmungsöffnung auf eine runde Kalkscheibe, welche in einer verstellbaren Messingkapsel enthalten ist. (Pol. J. **229**. 66.)

Rob. Muencke, *Mehrflammige Gaslampen mit Flammenmantel.* Die mehrflammigen Lampen, welche durch Nebeneinanderstellung mehrerer einfachen Bunsen'schen Brenner hergestellt werden, modificirt Vf. so, dass er in die Mitte der Brennerröhren in die Decke des Gasmischungskastens einen cylindrischen Messingstab einschraubt, welcher oben soviel horizontale Arme trägt, als Brenner vorhanden sind. Diese dienen dann als Träger für den aufzusetzenden Schornstein. (Pol. J. **229**. 68.)

4. Organische Chemie.

E. Erlenmeyer, Ueber die *Darstellung des Aethylens und einiger Aethenverbindungen.* (Ann. Chem. **192**. 244.)

St. Stanpnewsky, Ueber die *Darstellung des Glykols.* Bei der Darstellung des Glykols durch Kochen von Aethylenbromid mit einer Lösung von kohlensaurem Kali (nach Zeller und Hüfner) übt die Concentration der Lösung einen ausserordentlichen Einfluss. Nach den vorliegenden Erfahrungen konnte es wahrscheinlich erscheinen, dass dabei eine Dissociation der Potasche durch das Wasser in Frage kommt. Vf. liess Aetzkali und Aethylenbromid einwirken und erhielt keine Spur von Glykol, dagegen hatte sich Bromwasserstoff und Bromäthylen C_2H_3Br gebildet. Die in den Lehr- und Handbüchern befindliche Angabe, dass Aethylenbromid von wässerigem Kali nicht angegriffen werde, ist deshalb zu berichtigen. Hierdurch ist auch der Verlust bei der Bereitung des Glykols nach der Zeller-Hüfner'schen Methode erklärt: Das Kaliumcarbonat wird in der That theilweise dissociirt und das frei werdende Aetzkali spaltet das Aethylenbromid in HBr und C_2H_3Br. Die Angabe von Zeller, dass man unter Anwendung von Soda kein Glykol erhält, kann Vf. nicht bestätigen. (Ann. Chem. **192**. 240.)

L. Prunier, *Einwirkung von kaustischem Kali auf den Quercit.* Wässerige Kalilösung reagirt, wie Dessaignes gezeigt hat, selbst bei 100° nicht auf Quercit. Aber bei höherer Temperatur beginnt die Einwirkung, steigt allmälig und erreicht bei 200—250° ihr Maximum. Wenn die Masse gelbbraun geworden ist, enthält sie Chinon, welches sich nachweisen lässt, wenn man die Operation unterbricht und etwas Luft zutreten lässt. Die Substanz schwärzt sich an der Oberfläche und zu gleicher Zeit überzieht sich die umgebende Ballonwand mit einer deutlich grünen Zone von Chinhydron:

$$C_{12}H_{12}O_{10} - 3H_2O_2 = C_{12}H_6O_4;\ C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_4O_4 = C_{12}H_4O_4(C_{12}H_6O_4).$$

Es entsteht hierbei zugleich eine nicht unerhebliche Menge einer Verbindung, welche sich wie Pyrogallussäure verhält. Bringt man nämlich die Kalischmelze mit Wasser und Sauerstoff oder mit atmosphärischer Luft in Berührung, so absorbirt sie energisch den Sauerstoff und wird schwarz; das ätherische Extract giebt eine kleine Menge von langen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen und bei 115° schmelzenden Nadeln, Eigenschaften, welche der Pyrogallussäure zukommen. Der Aether extrahirt nur neutrale Substanzen, sowohl aus der alkalischen Masse allein, als auch nach Zusatz von Wasser. Sättigt man aber das Alkali durch eine Säure, z. B. Salzsäure oder Essigsäure in geringem Ueberschusse und erschöpft dann mit Aether, so hinterlässt dieser nach dem Abdampfen eine in Nadeln krystallisirende Substanz, welche ein Gemenge von Säuren ist, in dem man die Gegenwart von Oxalsäure nachweisen kann; ausser dieser scheint auch noch eine gewisse Menge von Malonsäure $C_3H_4O_4$ vorhanden zu sein, namentlich dann, wenn die Wärme beim Schmelzen nicht über 240° gesteigert wurde. Mag sich nun aber Oxalsäure allein oder zugleich mit Malonsäure bilden, so giebt die Einwirkung des schmelzenden Kalis den Schlüssel zu dem Vorgange, welcher gegen das Ende der trocknen Destillation eintritt. In einer früheren Note (1871. 194) hat Vf. mitgetheilt, dass beim Destilliren mit Wasser ein stark saurer Körper übergeht. Nun geben Oxalsäure oder Malonsäure, welche bei der tiefgreifenden Zersetzung des Quercits durch Kalilauge entstehen, Ameisensäure oder Essigsäure, welche beide flüchtig sind; aber diese Zersetzung ist von einer Kohlensäureentwickelung begleitet, und diese ist wahrscheinlich der Grund, weshalb sich Barytwasser trübt und kohlensauren Baryt absetzt. Endlich, in dem Augenblicke, wo die Substanz verkohlt, condensiren sich an den kälteren Theilen des Apparates ölige Streifen, welche später zu Nadeln vom Schmelzp. 98° bis 100° krystallisiren. Zugleich behält der Rückstand die saure Reaction. Alle diese Erscheinungen erklären sich auf einfache Weise, wenn man der Entstehung von Oxalsäure und Malonsäure, welche die dritte und letzte Phase der trocknen Destillation oder die Phase der Zersetzung des Kernes C_{12} charakterisiren, Rechnung trägt. (C. r. **86**. 1460.)

P. Tönnies, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure:* Brenzschleim-

säureäthertetrabromid, Brenzschleimsäuretetrabromid, Dibrombrenzschleimsäure. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1085.)

Th. Wilm, Ueber das *Verhalten von Chlorameisenäther gegen Kaliumcyanat.* In der Hoffnung, eine der Diglykolamidsäure von Heintz analoge Verbindung zu erhalten, liess Vf. Chlorameisenäther auf Kaliumcyanat bei Gegenwart von absolutem Alkohol einwirken. Die Reaction sollte nach der Gleichung verlaufen:

$$Cl.CO_2C_2H_5 + KCNO + C_2H_5OH = KCl + NH(CO_2.C_2H_5)_2.$$

Die aufgeführten Körper wirken nun in der That sehr lebhaft auf einander ein, aber in ganz anderem Sinne. Gasentwickelung wurde übrigens nicht beobachtet. Nach beendeter Reaction wurde vom Chlorkalium abfiltrirt und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein Oel, aus dem sich beim Stehen in der Kälte Krystalle ausschieden. Man schüttelt mit Wasser und bringt die Krystalle auf die Filterpumpe. Das Oel geht mit dem Wasser durchs Filter. Aus dem Waschwasser lässt sich durch Abdampfen eine neue Menge der Krystalle gewinnen. Auch aus dem Oele kann durch Vermischen mit Aether von dem krystallisirten Körper erhalten werden. Die Krystalle erwiesen sich als *Allophansäureäther*, $C_4H_8N_2O_3$, das Oel war *Kohlensäureäther*. Verdunstete man die ätherische Lösung des Oeles, so schieden sich beim Stehen des öligen Rückstandes Krystalle von *Cyanursäure* aus. Der Allophansäureäther krystallisirte aus Wasser in Nadeln. Er löste sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Schmelzp. 187—188°. Der Kohlensäureäther ging beim Rectificiren bei 125—128° über. In der Retorte hinterblieb eine feste Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser alle Reactionen der Cyanursäure zeigte. Die Reaction zwischen Chlorameisenäther, Kaliumcyanat und Alkohol verläuft also nach der Gleichung:

$$2\,Cl.CO_2C_2H_5 + 2\,KCNO + 3\,C_2H_6O = 2\,KCl + 2(C_2H_5)_2CO_3 + C_3H_3N_3O_3.C_2H_5.$$

(Ann. Chem. **192**. 243.)

C. Councler, Ueber einige *neue Borverbindungen*: Aethylenmonoborat, $B(OC_2H_4OH)_3$ Isopropylborat, $B(C_3H_7O)_3$, Boroxytrichlorid, $BOCl_3$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1106.)

Fr. Landolph, *Einwirkung von Fluorbor auf organische Verbindungen.* Weitere Versuche haben dem Vf. gezeigt, dass das Fluorbor sich in bestimmten Aequivalentverhältnissen mit den Aldehyden, Acetonen und Carbonylen verbindet. Dies wurde durch das Verhalten des Aethyl-, Valer- und Benzylaldehydes, des gewöhnlichen Acetons und des Methylnonylacetons sowie des Camphers dargethan. Die Absorption des Fluorbors durch diese verschiedenen Substanzen erfolgt rasch und ist in dieser Hinsicht mit der des Chlorwasserstoffgases durch Ammoniak oder durch Wasser zu vergleichen. Es findet dabei immer eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt. Durch quantitative Versuche wurde dargethan, dass jedes Aequivalent der genannten Körper genau 1 Aeq. Fluorbor absorbirt. Die Details dieser Untersuchung wird Vf. in einer ausführlichen Note mittheilen. — Chemisch reines Aceton (Sdp. 57°) absorbirt genau 1 Aeq. Fluorbor; die entstehende Verbindung ist eine syrupartige dunkel gefärbte Masse und giebt bei der ersten Destillation zwei Producte: Fluorboraceton (bei 130—140° siedend) und einen zweiten Körper vom Siedep. 160—170°. Jenes ist durchscheinend, orangegelb gefärbt, an der Luft rauchend und zersetzt sich bei der Destillation sowie mit Wasser. Fluorboräthylen ($C_2H_3BFl_2$) zersetzt sich ebenfalls mit Wasser zu einer bei 10—15° siedenden Flüssigkeit, wahrscheinlich Fluorwasserstoffäther. (C. r. **86**. 1463.)

Musculus und **Gruber**, Ueber die *Stärke*. Folgende Substanzen bilden sich durch die Einwirkung von Diastase oder heisser verdünnter Schwefelsäure auf Stärke. 1. *Lösliche Stärke*. Dieselbe wurde von Musculus bereits im J. 1869 rein dargestellt. Sie ist unlöslich in Wasser von 50—60°, färbt sich in wässeriger Lösung mit Jod weinroth, in festem Zustande aber blau; wird sie an der Luft mit überschüssigem Jod getrocknet, so geht ihre Farbe aus Violet durch Gelb in Braun über; Rotationsvermögen $[\alpha] = +218°$, Reductionsvermögen = 6. — 2. *Erythrodextrin*. So nannte Brücke den betreffenden Körper wegen der rothen Färbung, welche er mit Jod annimmt. Es macht den grösseren Theil des käuflichen Dextrins aus und unterscheidet sich von der löslichen Stärke dadurch, dass es in Wasser nicht unlöslich wird und dass es sich mit Jod immer roth färbt. Lösliche Stärke und Erythrodextrin werden leicht durch die geringsten Mengen Diastase angegriffen. — 3. *Achroodextrin α*. Dasselbe färbt sich nicht mit Jod. Rotationsvermögen $[\alpha] = +210$, Reductionsvermögen = 12. Es geht durch Diastase zum Theil in Zucker über, aber weniger leicht als lösliche Stärke u. Erythrodextrin. — 4. *Achroodextrin β*. Rotationsvermögen $[\alpha] = +190$, Reductionsvermögen = 12. Unangreifbar durch Diastase, wenigstens innerhalb 24 Stunden. — 5. *Achroodextrin γ*. Rotationsvermögen $[\alpha] = +150$, Reductionsvermögen = 28. Unangreifbar durch Diastase, selbst wenn man das Ferment ein Jahr lang einwirken lässt; wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure in Glykose umgewandelt, aber erst nach mehreren Stunden. — 6. *Maltose*, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rotationsvermögen $[\alpha] = +150$, Reductionsvermögen = 66. Wird schwer durch Diastase angegriffen. — 7. *Glykose*, $(C_6H_{12}O_6 + H_2O)$. Rotationsvermögen $[\alpha] = +56$, Reductionsvermögen = 100. — Die Zahlen für das Rotations- und Reductionsvermögen der Dextrine sind nur angenähert, denn diese Substanzen krystallisiren nicht und bilden keine beständige Verbindung. Es ist deshalb unmöglich sie in vollständig

reinem Zustande zu erhalten. Allein die Zahlen zeigen doch, dass das Rotationsvermögen der Dextrine, welche bei der Saccharification der Stärke entstehen, in dem Maasse abnimmt, wie die Saccharification fortschreitet und dass im Gegentheil das Reductionsvermögen sowie der Widerstand gegen die Einwirkung der Diastase zunimmt. Die Dextrine, welche Boxdorkeau isolirt hat, sind nicht völlig identisch mit den obigen. Allein dieser Chemiker hat constatirt, dass das Rotationsvermögen mit dem fortschreitenden Processe der Saccharification ab- und die Löslichkeit in Alkohol zunimmt. Um diese Thatsachen nach der alten Theorie zu erklären, müsste man annehmen, dass die Stärke, bevor sie sich in Glykose umwandelt, eine Reihe von 5 verschiedenen isomeren Zuständen durchläuft, was unwahrscheinlich ist. Es ist namentlich die Annahme von durch Diastase unangreifbaren Dextrinen, welche diese Theorie unannehmbar macht. Vf. betrachtet daher die Stärke als ein Polysaccharid von der Formel $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ (Bezeichnung von Berthelot), in welcher der genaue Werth von n, der nicht kleiner als 5 oder 6 zu sein scheint, noch zu bestimmen ist. Unter dem Einflusse diastatischer Fermente und verdünnter Säuren erleidet dieses Kohlenhydrat eine Reihe von Hydratationen und Spaltungen; bei jeder Spaltung bildet sich Maltose und ein neues Dextrin mit niedrigerem Atomgewichte; n wird immer kleiner bis zur Entstehung des Achroodextrins γ, welches sich wahrscheinlich durch einfache Hydratation in Maltose umwandelt. Die Maltose ihrerseits geht unter Wasseraufnahme und Spaltung in 2 Mol. Glykose nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2(C_6H_{12}O_6)$ über. (C. r. **86**. 1459.)

F. Beilstein und **Ap. Kurbatow**, Ueber die *Chlorderivate des Benzols*: Trichlorbenzole und Tetrachlorbenzole. (Ann. Chem. **192**. 223; C.-Bl. 1877. 258.)

E. v. Gerichten, Ueber *Chlordinitrocymol*, *Bromdinitrocymol* und das sogen. *feste Nitrocymol*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1041.)

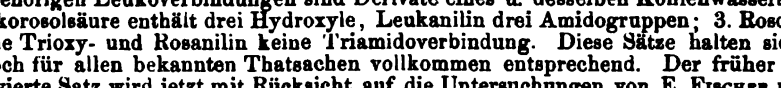
R. Nietzki, Zur *Darstellung des Chinons*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1102.)

P. Schwebel, Ueber die *Einwirkung von Bromwasser und von salpetriger Säure auf Phenylglykokoll*. Das Phenylglykokoll verhält sich zu Bromwasser dem Anilin ähnlich, indem es selbst aus sehr verdünnten Lösungen dadurch als Tribromverbindung ausgefällt wird; der salpetrigen Säure gegenüber verhält es sich wie ein secundäres Amin und liefert damit ein Nitrosophenylglykokoll, COOH—CH_2.N(NO)(C_6H_5). (Ber. Chem. Ges. **11**. 1131.)

L. Barth, Zur Geschichte der *Dioxybenzoësäure*. Durch frühere Arbeiten war die Constitution der Dioxybenzoësäure ziemlich aufgeklärt. Gleichwohl schien ein weiterer Beleg nicht überflüssig, den der Vf. durch Vergleich der äther- oder anhydridartigen Derivate des Resorcins mit den aus Diäthyldioxybenzoësäure durch Destillation mit CaO u. Behandeln des Productes mit HCl im geschlossenen Rohre erhaltenen Körpern beigebracht hat. Die Substanzen verhalten sich absolut identisch. In der Kalischmelze liefern beide Resorcin. Somit kann die Metastellung der beiden Hydroxyle als bewiesen u. demgemäss mit Berücksichtigung schon bekannter Versuche die Dioxybenzoësäure als ein symmetrisches Benzolderivat 1. 3. 5. angesehen werden. (Wien. Anz. 1878. 112.)

E. Fischer und **O. Fischer**, Zur Kenntniss des *Rosanilins*. Nachdem die von den Vffn. früher über die Constitution des Rosanilins geäusserte Ansicht durch die kürzlich (S. 324) erwähnten Versuche an Wahrscheinlichkeit verloren haben, schien eine eingehendere Untersuchung der Nitroderivate des Triphenylmethans u. ihrer Beziehungen zum Rosanilin der geeignete Weg, um über die Natur des letzteren weitere Aufklärung zu erhalten. Behandelt man das von Hemilian beschriebene Trinitrotriphenylmethan in Eisessig mit Chromsäure, so erhält man das entsprechende Trinitrotriphenylcarbinol, $C_{19}H_{12}(NO_2)_3.OH$. Dieses giebt bei vorsichtiger Reduction direct ein Salz des Pararosanilins. Erst bei Zusatz von überschüssigem Reductionsmittel erfolgt beim Erwärmen Entfärbung unter Bildung von Leukanilin oder Triamidotriphenylmethan. Hiernach ist das Rosanilin als *Triamidotriphenylcarbinol* oder wahrscheinlicher noch als ein inneres Anhydrid desselben aufzufassen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1079.)

H. Caro und **C. Graebe**, Ueber *Rosolsäure* und *Rosanilin*. Nach einer Vergleichung von Aurin und Rosolsäure erinnern die Vff. bezüglich der Constitution der Rosolsäuren und der Rosaniline an die früher von ihnen aufgestellten Sätze: 1. Rosolsäure, Rosanilin und die zugehörigen Leukoverbindungen sind Derivate eines u. desselben Kohlenwasserstoffes; 2. Leukorosolsäure enthält drei Hydroxyle, Leukanilin drei Amidogruppen; 3. Rosolsäure ist keine Trioxy- und Rosanilin keine Triamidoverbindung. Diese Sätze halten sie auch jetzt noch für allen bekannten Thatsachen vollkommen entsprechend. Der früher aufgestellte vierte Satz wird jetzt mit Rücksicht auf die Untersuchungen von E. Fischer und O. Fischer (s. o.) folgendermaassen formulirt: Rosanilin und Rosolsäure sind Derivate von Tolyldiphenylmethan, Aurin und Pararosanilin von Triphenylmethan. Für die Constitution dieser Verbindungen werden jetzt von den Vffn. folgende Formeln aufgestellt:



Die Vff. besprechen die Thatsachen, welche die neuen Formeln als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen und erwähnen schliesslich, dass ihnen erst nach Vollendung ihrer Arbeit durch E. Fischer und O. Fischer mitgetheilt worden ist, dass dieselben Pararosanilin durch Reduction des Carbinols des Trinitrodiphenylmethans direct erhalten haben (s. d. vorstehende Notiz). Dieser neue Beweis stimmt mit den obigen Ansichten überein. (Ber. Chem Ges. **11**. 1116.)

R. Nietzki, Ueber *Anilinschwarz*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1093.)

P. Schwebel, Ueber *aromatische Hydantoine*. 2. Mitth. Wie Vf. in seiner letzten Arbeit (S. 70) bereits mitgetheilt, hat er Harnstoff auf Tolylglykokoll einwirken lassen und ist dabei zu Resultaten gelangt, die von den in der Phenylreihe erhaltenen einigermaassen abweichen. Der Process ist bei Weitem nicht so einfach als dort. Es laufen hier jedenfalls verschiedene Reactionen nebeneinander her. Unter den dabei auftretenden Substanzen konnten isolirt werden:

Tolylhydantoinsäure, $CO<^{NH_2}_{N(C_7H_7).CH_2COOH}$,

Monotolylharnstoff und Tolylhydantoin, $CO<^{NH.CO}_{N(C_7H_7)CH_2}$.

Ausserdem wurde noch eine bei 174° schmelzende, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz isolirt, doch in zu geringer Menge, um analysirt werden zu können. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1128.)

P. T. Cleve, Ueber einige *Derivate des η-Dichlornaphtalins*. Das η-Dichlornaphtalin wurde durch Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid der β-Nitronaphtalinsulphosäure erhalten, welche ihrerseits durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Bleisalz der β-Naphtalinsulphosäure entsteht (1877. 37). Der Schmelzpunkt des η-Dichlornaphtalins ist 48°. Seiner Entstehung zufolge muss es 1 Atom Chlor in der β-Stellung enthalten. Vf. erhitzte diese Modification, $C_{10}H_6Cl_2$, mit Salpetersäure in geschlossenen Röhren auf 150°, dampfte die erhaltene Lösung im Wasserbade ab, trocknete sodann über Kali im Vacuum u. erhielt eine gelbe krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche ein Phtalsäurederivat war. Die Analysen ergaben im Mittel 44,52 C, 2,23 H, 2,38 N und 16,40 Cl. Diese Zahlen zeigen, dass das Product ein Gemenge von Monochlorphtalsäure u. Monochlornitrophtalsäure war. Das Verhältniss von C zu Cl ist genau 8 : 1. Man erkennt hieraus, dass die beiden Chloratome verschiedenen Benzolkernen angehören. Ein Product anderer Darstellung gab bei der Analyse 18,17 p. c. Cl statt 17,70, wie die Formel $C_6H_3Cl(COOH)_2$ verlangt. — *η-Nitrodichlornaphtalin*, $C_{10}H_5NO_2Cl_2$, entsteht durch Behandlung des η-Dichlornaphtalins in essigsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure; es bildet biegsame, goldgelbe, in heissem Alkohol und in Eisessig leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 119°. — *η-Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_5NH_2Cl_2$, bildet sich als salzs. Salz durch Reduction des vorigen Productes mittels Zinn und Salzsäure. Die freie Base wird hieraus durch Einwirkung von Ammoniak erhalten und bildet röthliche, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Nadeln von unangenehmem Geruche. Alle Salze dieser Base geben ihre Säure leicht ab. — *ε-Trichlornaphtalin*, $C_{10}H_5Cl_3$, erhält man durch Einwirkung von PCl_5 auf das Mononitroderivat; diese Modification krystallisirt in farblosen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 65°. Sie enthält wenigstens 1 At. Chlor in der β-Stellung und 2 At. Chlor befinden sich in demselben Benzolkerne. In seiner letzten Mittheilung hat Vf. eine Modification der Nitronaphtalinsulphos. beschrieben, welche er mit dem Buchstaben δ bezeichnete; dies ist ein Irrthum, es muss vielmehr β heissen, da das entsprechende Dichlornaphtalin die achte bekannte Modification ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 499.)

Sam. Grawitz, Ueber die *Nitroderivate des Alizarins*. Bei der Darstellung der Nitroderivate des Alizarins und der Umwandlung derselben in Amidokörper treten grosse Differenzen je nach der Natur der angewandten Alizarine ein, ungeachtet die letzteren im Handel die gleiche Bezeichnung (z. B. für Blau) tragen. Dasselbe Alizarin für Blau giebt im Allgemeinen bei der Reduction des Nitroderivates zwei verschiedene Amidoproducte: ein in Alkalien lösliches und ein unlösliches. Für ein und denselben Nitrationsgrad giebt es ohne Zweifel zwei verschiedene Nitroderivate, ebenso wie in der Phenolreihe. Wenn das Alizarin der Phtalsäureäther des Oxyphenols oder seines Isomeren ist, so hat es nichts Ueberraschendes, dass man alle Thatsachen, welche der Geschichte der Nitro- u Amidophenole angehören, in der Geschichte der Nitro- und Amidoderivate des Alizarins wiederfindet. In neuerer Zeit ist die Aufmerksamkeit auf ein Derivat des Nitroalizarins gelenkt worden, welches fähig ist blau zu färben. Dieser Körper enthält Stickstoff. Vf. hat vor zwei Jahren ein anderes, durch Oxydation des Alizarins erhaltenes Product angekündigt, welches ebenfalls blaue Lacke giebt. Letzterer Körper ist wahrscheinlich derselbe wie der, welchen Sprengmüel angiebt und welcher direct vom Anthracen derivirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 501.)

E. v. Sommaruga, Ueber die *Ammoniakderivate des Isatins*. Nachdem Vf. Gelegenheit gehabt hat, einige Zersetzungsproducte der von ihm vor einiger Zeit (S. 357) beschrie-

benen Körper, welche aus der Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entstehen, zu studiren, ist er zu Resultaten gekommen, welche die Verdoppelung der Isatinformel mehr als wahrscheinlich machen. (Ber. Chem. Ges. 11. 1032.)

F. Tieftrunk, Bildung von *Naphtalin* und damit zusammenhängende Fragen. (Pol. Journ. 228. 357.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ed. Donath, Bemerkungen zu M. Barth's Abhandlung: Zur Kenntniss des *Invertins*. (Ber. Chem. Ges. 11. 1089.)

Jos. Boehm, Ueber die *Zusammensetzung der in den Zellen und Gefässen des Holzes enthaltenen Luft*. Die Resultate dieser Abhandlung sind folgende: 1. Das Gas, welches aus lebenden Zweigen, die vor dem Versuche nur atmosphärische Luft enthielten, durch Kochen in luftfreiem Wasser abgeschieden wird, ist sauerstoffarm, enthält aber stets über 30 p. c. Kohlensäure. Werden hingegen frische Zweige in heissem Wasserdampfe getödtet u dann bei Quecksilberabschluss in reinem Sauerstoffgase während 6 bis 7 Stndn. bis über 90° C. erwärmt, so wird nur wenig Kohlensäure gebildet. Diese sich scheinbar widersprechenden Thatsachen lassen sich (nicht durch die Abscheidung von Kohlensäure aus chemischen Verbindungen bei der Kochhitze, sondern) nur durch die Annahme erklären, dass in Folge der schlechten Wärmeleitung des Holzes die inneren Zellen der Versuchsobjecte nur langsam getödtet werden, und dass nach dem Verbrauche des in der Binnenluft vorhanden gewesenen Sauerstoffes in Folge innerer Athmung Kohlensäure abgespalten wird.

2. Von allen Methoden, welche in Anwendung kamen, um die in den Zellen und Gefässen des Holzes enthaltene Luft abzuscheiden, bewies sich die Aussaugung als die geeignetste. Zu diesem Zwecke wurden die unter Wasser von niederer Temperatur getauchten Zweige an einem Ende sorgfältig verschlossen u. an dem anderen Ende mit dem durch eine Quecksilbersäule erzeugten leeren Raume in Verbindung gebracht. Die Apparate waren so eingerichtet, dass die Gase portionenweise ausgesaugt werden konnten.

3. In Folge der geringen Tension der Zell- und Gefässluft lebender Pflanzen wird von abgeschnittenen Zweigen zum grössten Theile nur jene Luft abgeschieden, welche von denselben erst während des Abschneidens eingesaugt wurde. Nach des Vf's. bisherigen Erfahrungen sind wir nur in einem Falle in der Lage, aus abgeschnittenen Zweigen wenigstens annähernd die Luft auszusaugen, welche bereits in der unverletzten Pflanze enthalten war. Das saftleitende Holz von Syringa hat nämlich die für die theilweise Lösung unserer Frage sehr wichtige Eigenschaft, in gefrorenem Zustande für stark comprimirte Luft ganz impermeabel zu sein, dieselbe aber nach dem Aufthauen ziemlich gut durchzulassen * Gefrorene Fliederzweige können daher, obwohl die in ihnen enthaltene Luft nur unter einem geringen Drucke steht, von aussen keine Luft einsaugen.

4. Während man von vornherein vermuthen sollte, dass die Zusammensetzung der „Holzluft" im Winter (also zu einer Zeit, während welcher die Respirationsintensität eine geringe ist) von der der freien Atmosphäre nicht oder doch nicht wesentlich verschieden sei, zeigten zahlreiche Analysen, dass die Procentsumme von Sauerstoff und Kohlensäure in der aus aufthauenden Zweigen zuerst abgeschiedenen Gasportion stets viel geringer ist, als der Sauerstoffgehalt der gewöhnlichen Luft. Bei längerer Versuchsdauer wird in Folge innerer Athmung Kohlensäure gebildet. — Die merkwürdige Zusammensetzung der Zweigluft steht in einigem Zusammenhange mit der geringen Tension derselben und ist offenbar eine Folge der relativ leichten Permeabilität feuchter Membranen für Kohlensäure.

5. Bezüglich der Qualität und Quantität der aus gefrorenen Zweigen ausgesaugten Luft ist zu bemerken, dass trotz der grössten Vorsicht in Folge theilweisen Aufthauens der Zweige während der Zusammenstellung der Apparate von denselben (d. i. den Zweigen) in der Regel etwas Luft eingesaugt wird. Auf Grundlage directer Beobachtungen und im Zusammenhange mit den Erscheinungen der Wasserbewegung in saftleitendem Holze glaubt Vf. die Ansicht vertreten zu können, dass auch aus völlig gefrorenen, sehr wasserreichen Zweigen ein Theil der in ihnen enthaltenen Luft während des Aufthauens unter Wasser in den leeren Raum der Pumpe erst dann entweichen kann, nachdem (im Zusammenhange mit der Bildung von Kohlensäure) der Druck des Gefässinhaltes grösser geworden ist, als der des Zellinhaltes. Nur unter dieser Bedingung ist es nämlich möglich, dass, sowie bei den frei in der Luft aufthauenden Zweigen, von den saftleitenden Zellen die in den Gefässen enthaltenen Wassertropfen aufgesaugt und so die Gefässe für Luft wegsam werden.

6. In der beim Aussaugen bereits aufgethauter Zweige zuerst entweichenden Luft ist (so lange nicht bereits durch innere Athmung Kohlensäure gebildet wurde), die Procent-

---

*Die Ursache dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass in Folge der Druckänderung des Zell- und Gefässinhaltes das in den Gefässen enthaltene Wasser von den saftleitenden Zellen aufgesaugt wird. Siehe Boehm, Ueber die Wasserbewegung in transpirirenden Landpflanzen.

summe von Sauerstoff und Kohlensäure stets grösser, als in den folgenden Portionen und grösser als der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.* Es ist dies eine Folge der relativ leichten Permeabilität feuchter Membranen für Sauerstoff und dadurch bedingt, dass dieses Gas von Wasser in grösserer Menge absorbirt wird als Stickstoff. Die Luft, welche aus in heissem Wasserdampfe getödteten Zweigen während der ersten 5 Minuten ausgesaugt wird, enthält oft über 24 p. c. Sauerstoff. — Der Umstand, dass Sauerstoff durch feuchte Zellwände schneller diffundirt als Stickstoff, ist für die Versorgung des saftleitenden Holzes mit Sauerstoff gewiss nicht ohne Bedeutung.

7. Aus Syringa-Zweigen, die im Winter während 8 Tagen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in den feuchten Raum eines Cylinders eingehängt wurden, entweicht selbst nach einstündigem Aussaugen nur wenig Luft, in welcher, sowie bei der Luft aus aufthauenden Zweigen, die Procentsumme von Kohlensäure und Sauerstoff stets geringer ist, als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. — Aus stark bewurzelten Weidenstecklingen kann in Folge der Gefässerfüllung mit Thyllen gar keine Luft ausgesaugt werden.

8. Die Gase, welche aus frisch abgeschnittenen und möglichst schnell mit der Pumpe in Verbindung gebrachten Zweigen von Salix während des Hochsommers binnen nur zwei Minuten ausgesaugt wurden, enthielten 9—12 p. c. Kohlensäure. Wenn man auch berücksichtigen muss, dass die Kohlensäure, welche in der Zeit nach der Entlaubung bis zum Beginne der Aussaugung gebildet wurde, in Folge der sistirten Transspiration blos durch Diffusion und somit nur langsam abgeleitet wird, so berechtigt obige Thatsache doch zu dem Schlusse, dass die in lebhaft vegetirenden Pflanzen enthaltene Luft reich an Kohlensäure ist.

9. In der Luft, welche aus den Wurzeln von Weidenpflanzen, deren unterer Theil in wassererfüllten Apparaten luftdicht eingeschlossen wurde, an Stelle des in Folge der Transspiration aufgenommenen Wassers abgeschieden wurde, ist die Procentsumme von Kohlensäure und Sauerstoff stets kleiner als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. Die Ursache hiervon kann, da die Assimilation einer so grossen Menge von Sauerstoff ausgeschlossen ist, wohl nur darin liegen, dass ein Theil der Kohlensäure, welche bei dem Durchgange der Luft durch die Pflanze gebildet wurde, von dem aufsteigenden Saftstrome mitgeführt wurde. Damit in Uebereinstimmung steht es auch, dass die durch die Pflanze gesaugte Luft um so reicher an Kohlensäure ist, je schneller die Transspiration erfolgte. (Landw. Vers.-Stat. **21**. 373.)

7. Analytische Chemie.

H. Bunte, Ueber die *gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffes*. Zwei Büretten, wie sie Vf. (1877. 776) beschrieben, werden mit ihren Dreiweghähnen verbunden und in die Verbindung ein kurzes Stück schwer schmelzbaren Glasrohres eingeschaltet, in dessen Innerem ein spiralförmig gewundener Palladiumdrath sich befindet. Der Wasserstoff, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, wird in der einen Bürette gemessen und dann in langsamem Strome nach der anderen hinübergetrieben, während man den Palladiumdrath durch eine untergesetzte Gasflamme von aussen erhitzt. Die Verbrennung erfolgt ohne Explosion. Das in der zweiten Bürette abgelesene Gasvolum von dem ersten subtrahirt und die Differenz mit $^2/_3$ multiplicirt, ergiebt das Volum des Wasserstoffes. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1123.)

J. Grossman, Ueber die *Bestimmung der Hyposulphite und Sulphite* auf indirectem Wege. Wenn man eine Mischung von unterschwefligs. und schwefligs. Natrium hat, welche frei von Sulphat ist, und man einerseits die Menge Jod bestimmt, welche der mit Essigsäure angesäuerten Lösung zugesetzt werden muss, bis Färbung der Jodstärke eintritt, andererseits auch die Menge schwefelsauren Natrons bestimmt, welche man durch vollständige Oxydation der Mischung erhält, so sind alle Daten zur Berechnung der beiden Bestandtheile gegeben. Sei A die bis zur Färbung der Jodstärke nöthige Menge Jod und B die Menge Na_2SO_4, die man nach der Oxydation erhält, ferner x das dem $Na_2S_2O_3$, y das dem Na_2SO_3 entsprechende Jod (Alles in Grammen ausgedrückt), so hat man

$$x + y = A.$$

$$\frac{2\,Na_2SO_4}{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{Na_2S_2O_3}{J} \cdot x + \frac{Na_2SO_4}{Na_2SO_3} \cdot \frac{Na_2SO_3}{2J} \cdot y = B,$$

oder

$$\frac{2\,Na_2SO_4}{J}\,x + \frac{Na_2SO_4}{2J} = B.$$

Hieraus ergiebt sich

---

*Dasselbe gilt für die Luft, welche aus aufthauenden Zweigen ausgesaugt wurde, die man erst nach dem Abschneiden gefrieren liess.

$$x = \frac{2J}{3Na_2S\Theta_4} . B - \frac{1}{3} A \text{ und } y = \frac{4}{3} A - \frac{2J}{3Na_2S\Theta_4} . B.$$

Um die Resultate in Grammen zu erhalten, hat man nur noch nöthig, x mit $\frac{Na_2S_2\Theta_3}{J}$ und y mit $\frac{Na_2S\Theta_3}{2J}$ zu multipliciren, wodurch man erhält:

$$x = \frac{2Na_2S_2\Theta_3}{3Na_2S\Theta_4} . B - \frac{Na_2S_2\Theta_3}{3J} . A = 0{,}741784 B - 0{,}414698 A \text{ g} Na_2S_2\Theta_3$$

$$y = \frac{2Na_2S\Theta_3}{3J} . A - \frac{Na_2S\Theta_3}{3Na_2S\Theta_4} . B = 0{,}661417 A - 0{,}295775 B \text{ g} Na_2S\Theta_3.$$

Wenn ausser dem Hyposulphit u. dem Sulphit in der Lösung auch noch Sulphat vorhanden ist, so muss man dieses für sich bestimmen und von der nachher gefundenen Gesammtmenge abziehen. Dies kann geschehen, indem man durch die in einem Kolben erhitzte Lösung einen Strom Kohlensäure leitet, bis alle Luft ausgetrieben ist, dann dieselbe mit überschüssiger Salzsäure versetzt, im Kohlensäurestrome auf $^1/_4$ ihres Volumens eindampft und schliesslich mit Chlorbarium fällt. (Chem. N. **37**. 224.)

J. David, Methode zur *Trennung und Bestimmung der Stearinsäure und Oleïnsäure bei der Seifenfabrication*. Das Princip dieser Methode beruht auf der Thatsache, dass, wenn man in eine alkoholische Lösung von Oleïnsäure tropfenweise Essigsäure giesst, ein Moment kommt, in welchem sich die Oleïnsäure vollkommen ausscheidet. Man löst 1 ccm Oleïnsäure bei 15°C. in 3 ccm Alkohol von 95 p. c. und lässt in diese Lösung ein Gemenge von gleichen Volumen Wasser und Eisessig tropfenweise einfallen. Die Trennung, welche bei Zusatz von 2,2 ccm Säure noch nicht einmal begonnen hat, ist bei 2,3 ccm vollständig beendigt. Eine alkoholische Lösung von Stearinsäure aber verhält sich anders. Denn in ihr beginnt sogleich beim Zusatze des ersten Tropfens die Abscheidung. Ferner bleibt die Stearinsäure, welche in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure unlöslich ist, auch unlöslich, wenn das Gemenge Oleïnsäure enthält. Hierauf gründet Verf. seine Methode und verfährt dabei folgendermaassen. In einem Ballon mischt man 1 l krystallisirbare Essigs. und 1 l Wasser. Ferner bringt man in eine kleine in Zehntelcubikcentimeter getheilte Röhre 1 ccm reine Oleïnsäure, 3 ccm Alkohol von 95 p. c. und 2 ccm Essigsäure. Hierbei darf sich nichts ausscheiden; setzte man aber noch $^1/_{10}$ ccm Essigsäure zu, so beginnt die Trübung und wenn auf dem Gemenge von Alkohol und Essigsäure 1 ccm Oleïnsäure schwimmt, kann man überzeugt sein, dass die Flüssigkeit gut bereitet ist; ist dies nicht der Fall, so variirt man die Verhältnisse, bis man dahin gelangt, dass durch Zusatz von 0,1 ccm Essigsäure der beschriebene Erfolg eintritt. Ist dies erreicht, so mengt man Alkohol und Essigsäure in den durch diesen vorläufigen Versuch festgestellten Verhältnissen, z. B. 300 Alkohol und 220 Essigsäure. Zur Alkoholessigsäuremischung setzt man 1—2 g Stearinsäure in Stücke zerschnitten und verstopft die untere Oeffnung der Ausflussröhre des Gefässes mit einem Schwamme, um immer eine klare, von ungelöster Stearinsäure freie Flüssigkeit zu haben. Nachdem alles dies bereitet ist, wägt man in einer dünnwandigen Probirröhre 0,950 g des zu untersuchenden Säuregemisches ab, setzt 15 ccm Alkohol-Essigsäure hinzu, schüttelt wiederholt und überlässt das Ganze 24 Stunden lang bei 15° der Ruhe, die Oleïnsäure ist dann vollständig gelöst. Man bringt die Masse auf ein kleines Filter, wäscht die Stearins. in Alkohol-Essigsäure aus, spritzt dieselbe mit Wasser in eine tarirte Platinschale, erhitzt im Wasserbade und, sobald die Stearinsäure geschmolzen ist und sich an der Oberfläche ansammelt, lässt man erkalten. Man kann dann die erstarrte Stearinsäure vom Wasser abnehmen, trocknen und wägen. (C. r. **86**. 1416.)

8. Technische Chemie.

Cl. Winkler, Zur *Schwefelkohlenstofffabrication* in Swoszowice. Ergänzungen u. Berichtigungen zu der vor Kurzem (S. 281) von Nawratil gemachten Mittheilung. (Polyt. J. **228**. 366.)

G. Lunge, Ueber die *Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellaugen durch Salzsäure*. (Pol. J. **228**. 252; C.-Bl. 1878. 360.)

J. Despierres, W. Tatarinoff und **A. Scheurer**, *Ueber Verwendung des chlorsauren Chromoxydes in der Baumwolldruckerei*. (Pol. J. **228**. 260.)

C. Liebermann, Bemerkung über *Violacein* und *Eupitton*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1104.)

Sam. Grawitz, Ueber das *nicht nachgrünende Anilinschwarz*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 502.)

Weldon's *Process der Braunstein-Regeneration*. Zusammenstellung der über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten nebst Abbildungen. (Pol. J. **229**. 51.)

G. H. Billings, Ueber die *Eigenschaften der Verbindungen des Eisens mit anderen Metallen*: Nickel, Kupfer, Zinn, Platin, Antimon, Wismuth, Molybdän, Zink, Blei, Silber und Kobalt. (Pol. J. **228**. 427.)

Ferd. Hurter, Die *denitrirende Function des Gloverthurmes*. Bemerkungen gegen Lunge. (Pol. J. **228**. 545.)

G. Lunge, Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung. (Pol. J. **228**. 548.)

Thermochemische Untersuchung einiger Substitutionsproducte der Essigsäure, Benzoësäure und des Phenols,

von

W. Louguinine.

1. *Monochloressigsäure*. Wärmetönung bei ihrer Verbindung mit Na_2O:

a. Säure gelöst, 94,5 g in 2 l; Na_2O 15,5 g im Liter; Base gelöst, Salz gelöst: +14,354 Cal. Säure zweifach verdünnt: +14,441 Cal. Mittel: 14,398 Cal.

b. Säure nicht gelöst, Base und Salz gelöst: + 11,972 Cal. Dies giebt für die bei der Lösung dieser Säure absorbirte Wärme: —2,426 Cal.; gefunden —2,331 Cal.

2. *Trichloressigsäure* mit Na_2O:

a. Säure gelöst, 1 Mol. in Grammen in 4 l; Na_2O, 1 Mol. in 2 l; Base gelöst, Salz gelöst: + 14,056.

b. Säure fest, Base gelöst, Salz gelöst:

Lösung von K_2O	+17,135 Cal.
Lösung von Na_2O	+17,055.

c. Also entwickelt die Lösung der Säure in Wasser +3,001, gefunden +2,894.

d. Lösung des sorgfältig gereinigten und analysirten trichloressigsauren Natriums in Wasser: 1 Thl. Salz auf 45 Thle. Wasser: + 1,738.

e. Einwirkung des Wassers auf diese Lösung: 1 Vol. Salz + $^1/_2$ Vol. Wasser: +0,227.

Für die Bildung des trichloressigs. Natriums aus den Elementen erhält man +26,448 Cal.

Für das Natriumacetat hat Berthelot gefunden: 18,3 Cal.

Die Trichloressigsäure nähert sich also bezüglich der Bildungswärme ihrer festen Salze den Mineralsäuren noch mehr als die Essigsäure.

3. *Glykokoll (Amidoessigsäure)*:

a. Wärme entwickelt bei der Verbindung mit Na_2O Säure gelöst, 1 Mol. in 2 l; Base gelöst, 1 Mol. in 2 l; Salz gelöst: +2,991 Cal.

b. Zersetzung des gebildeten Salzes durch HCl (18,25 g im Liter): +10,955.

Dies ergiebt als Bildungswärme des Salzes: +2,745 Cal.

c. Einwirkung von HCl auf das Glykokoll, welches durch die erste Einwirkung von HCl auf das Natriumsalz frei gemacht war: +1,074 Cal.

Zweite Einwirkung von HCl: +0,020.

d. Directe Verbindung des Glykokolls mit HCl (Glykokoll gelöst 1 Mol. in 2 l; HCl 1 Mol. in 2 l); Verbindung gelöst: +0,980.

Zersetzung der entstandenen Verbindung durch Na_2O: +12,852.

Dies giebt für die Verbindung mit HCl

$$13{,}700 - 12{,}852 = 0{,}848 \text{ Cal.}$$

e. Einwirkung von Wasser auf das Natriumglykokoll (Salz gelöst 1 Mol. in 4 l; 1 Vol. Salz u. 1 Vol. Wasser): —0,012.

f. Die Lösung des Glykokolls in Wasser ist von einer Wärmeabsorption begleitet (1 Thl. Säure, 50 Thle. Wasser): —3,580 Cal.

4. *Alanin*. Vf. hat die zu den Versuchen benutzte Substanz von Menschutkin, welcher es selbst dargestellt hatte, erhalten.

a. Säure gelöst, 1 Mol. in 8 l; Na_2O gelöst, 1 Mol. in 2 l; Salz gelöst: +2,467 Cal.

b. Alanin gelöst, 1 Mol. in 8 l; HCl 1 Mol. in 2 l: +0,896 Cal.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass durch die Substitution von Cl für H in dem Molekül der Essigsäure die Verbindungswärme mit Na_2O etwas erhöht wird. In gelöstem Zustande zeigt sich keine Regelmässigkeit dieser Erhöhung, denn es scheint, dass die Monochloressigsäure bei dieser Reaction mehr Wärme entwickelt als die Trichloressigsäure. Aber die Bildung des Natriumtrichloracetates, bezogen auf den festen Zustand, entwickelt beträchtlich mehr Wärme als die des Azotates. Hieraus erklärt sich, dass die Trichloressigsäure eine viel stärkere Säure ist als die Essigsäure.

Was die Substitution von NH_2 für H anbelangt, so kann man sagen, dass dadurch die Essigsäure in einen fast neutralen Körper umgewandelt wird, welcher sich weder mit Basen, noch mit Salzsäure energisch verbindet; doch entwickelt er etwas mehr Wärme bei der Verbindung mit Na_2O als mit HCl. Das Alanin verhält sich ähnlich, und es ist wahrscheinlich, dass diese Thatsache für die fetten Säuren eine allgemeine ist. Die Amidobenzoësäure dagegen bewahrt in thermischer Hinsicht weit mehr den Typus einer Säure.

5. *Amidobenzoësäure.* Schmelzp. 172° (Meta-Säure).

a. Säure nicht gelöst, Na_2O gelöst (1 Mol. in 2 l), Salz gelöst; Reaction rasch und glatt: +5,098 Cal.

b. Säure gelöst, Base gelöst (1 Mol. in 2 l); Salz gelöst. Die Säurelösung enthielt 8,5625 g in 1 l: +9,258 Cal.

c. Wärme absorbirt bei der Lösung von 1 Mol. Amidobenzoësäure in Wasser: —4,160 Cal.

d. Wärme entwickelt bei der Lösung des Natriumsalzes in Wasser; Salz sorgfältig getrocknet; 1 Thl. Salz in 55 Thln. Wasser: +1,385 Cal.

e. Amidobenzoësäure nicht gelöst; HCl gelöst (1 Mol in 2 l); Verbindung gelöst: —1,795 Cal.

f. Amidobenzoësäure gelöst, HCl (1 Mol. in 2 l); Verbindung gelöst: +2,753 Cal.

Dies giebt für die bei der Lösung der Amidobenzoësäure absorbirte Wärme: —4,548, eine Zahl, welche etwas höher ist als die für das Natriumsalz gefundene.

g. Wärme absorbirt bei der Lösung der Verbindung mit HCl in Wasser (1 Thl. der Verbindung in 42 Thln. Wasser): —0,958 Cal.

Die folgende Tafel giebt eine Zusammenstellung der von dem Vf. für die Benzoësäure, die Nitro- und die Amidobenzoësäure erhaltenen Resultate:

Säure	Base	Salz	Nitrobenzoës.	Benzoësäure	Amidobenzoës.
gelöst	gelöst	gelöst	+12,804	+13,500	+ 9,270
fest	„	„	+ 7,710	+ 7,00	+ 5,110
gelöst	„	fest	+14,074	+12,700	+ 7,874
fest	„	„	+ 8,980	+ 6,200	+ 3,725
Alle Körper vom Wasser getrennt			+18,720	+16,000	+13,509

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, influirt die Einführung von NO_2 auf die Verbindungswärme mit Na_2O in wahrnehmbarer Weise, besonders wenn die Körper vom Wasser getrennt sind.

Dieselben Beobachtungen wurden für die Chloressigsäuren gemacht.

Die Gruppe NH_2 dagegen verhält sich anders; sie vermindert die Bildungswärme des Natriumsalzes erheblich, und zwar in allen Fällen. Trotzdem ist bei der Amidobenzoësäure dieser Einfluss nicht so gross als in der fetten Reihe. Die Amidoverbindungen der letzteren sind nur noch ausserordentlich schwache Säuren, etwa vergleichbar mit der Cyanwasserstoffsäure, während die Amidobenzoësäure sich etwa auf eine Linie mit der Kohlensäure und Borsäure stellt.

Dieser Contrast erinnert an den, welcher zwischen den Alkoholen der fetten Reihe und den Phenolen in Bezug auf die Verbindungswärme derselben mit Basen besteht.

6. *Flüchtiges Mononitrophenol (Ortho-).*

Substanz gelöst, Base gelöst, Salz gelöst	+ 9,337 Cal.
Substanz fest, Base gelöst, Salz gelöst	+ 3,009
Substanz gelöst, Base gelöst, Salz fest	+12,612
Substanz fest, Base gelöst, Salz fest	+ 0,284
Alles vom Wasser getrennt	+16,047.

7. *Nicht flüchtiges Mononitrophenol (Para-).* Wärme entwickelt bei der Verbindung desselben mit Na_2O:

a. Substanz nicht gelöst, Base und Salz gelöst; Reaction langsam und wenig glatt: +4,090 C.
b. Substanz gelöst (sie ist weit löslicher als das flüchtige Nitrophenol), Na_2O gelöst (1 Mol. in 2 l), Salz gelöst (Lösung des Nitrophenols bis 0,9 g im Liter): +8,927 Cal.; auf indirectem Wege +8,855 Mittel +8,890.
c. Wärme absorbirt bei der Auflösung von 1 Mol. in Wasser +4,837 Cal.

8. *Monochlorphenol (Meta-).* Wärme entwickelt bei der Verbindung mit Na_2O

a. Substanz nicht gelöst, Base gelöst (1 Mol. in 2 l) Salz gelöst: +7,165 Cal.
b. Substanz gelöst (fast 7,8 g im Liter), Base gelöst (1 Mol in 2 l), Salz gelöst: +7,820 Cal.
c. Thermischer Effect der Lösung von 1 Mol. (in Grammen) dieser Substanz: +0,655 Cal.

9. *Dichlorphenol* (213—315°.) — Wärme entwickelt bei der Verbindung mit Na_2O:

a. Substanz fest, Base gelöst (1 Mol. in 2 l), Salz gelöst: +4,773 Cal.
b. Substanz gelöst (2,8085 g in 1 l, Base gelöst (1 Mol. in 2 l), Salz gelöst: +9,064 Cal.
c. Wärme absorbirt bei der Auflösung der Substanz (1 Mol. in Grammen): —4,291 Cal.

Ein Lösungsversuch des Natriumsalzes ergab, dass sich dasselbe dabei theilweise zersetzt; es schied sich dabei ein Oel ab, welches erstarrte Diese Unbeständigkeit des Salzes machte eine Untersuchung seines thermischen Verhaltens unmöglich.

Die Unvollständigkeit der vom Vf. erhaltenen Resultate gestattet eine Vergleichung derselben mit den von BERTHELOT für Phenol und Pikrinsäure erhaltenen nur in Bezug auf die Einwirkung der gelösten Substanzen auf gelöstes Na_2O. Die folgende Zusammenstellung bezieht sich darauf:

Phenol	+ 7,400 Cal.
Mononitrophenol (o)	+ 9,337
Mononitrophenol (p)	+ 8,890
Monochlorphenol (m)	+ 7,820
Dichlorphenol	+ 9,064
Pikrinsäure	+13,800

Zieht man die Neutralisationswärme des Phenols von der der Pikrinsäure ab u. dividirt durch 3, so erhält man +2,13 Cal. für die Einführung von NO_2 in das Molekül des Phenols. Durch Addition dieser Zahl zu 7,400 = + 9,530 erhält man einen Werth, welcher dem für das o-Nitrophenol direct erhaltenen ziemlich nahe kommt und auch dem für das p-Nitrophenol erhaltenen nicht sehr fern steht. Man kann hieraus schliessen, dass die Verbindungswärme des Substitutionsproductes des Phenols proportional mit der Zahl der NO_2-Gruppen, welche darin substituirt sind, wächst. Hiernach würde die Verbindungswärme des gelösten Dinitrophenols mit gelöstem Na_2O zu gelöstem Salze etwa = 11,66 Cal. sein. Es geht aus der obigen Zusammenstellung weiter hervor, dass der Einfluss, welchen die Substitution von NO_2 auf die Verbindungswärme des Phenols mit Na_2O (gelöst) ausübt, grösser ist, als der des Chlors. Die Einführung von NO_2 bringt fast denselben Effect hervor, wie die von 2 Cl. Ein ähnlicher Fall wurde bereits durch den Vf. bei der thermochemischen Untersuchung der Substitutionsproducte des Anilins beobachtet. (C. r. 86. 1329. 1392.)

Thermische Untersuchungen über die Chromate,

von

F. Morges.

Die vielfachen Analogien, welche zwischen den Sulphaten und Chromaten bestehen, könnten zu der Annahme führen, dass die Elektrolyse der einen die Art der Zersetzung der anderen angeben müsse. Allein es ist zu beachten, dass die Stabilität beider Arten von Salzen nicht vergleichbar ist. Während man die Disulphate mit Leichtigkeit darstellen kann, kennt man kein saures Chromat. Die Anhydrosulphate, wie $S_2O_7K_2$, entstehen unter ganz besonderen Bedingungen und sind bei Gegenwart von Wasser unbeständig, während die Dichromate, $Cr_2O_7M_2$, die regelmässigen Umsetzungsproducte der Chromate sind und durch Wasser nicht zersetzt werden. Vf. hat deshalb die elektrolytische Zersetzung der Chromsalze studirt und die dabei auftretenden Wärmetönungen bestimmt. Die vorliegende Mittheilung enthält nur die thermischen Beobachtungen. Zu den Versuchen diente das Quecksilbercalorimeter von Favre.

Zuerst wurde die Verbindungswärme des Chromsäureanhydrides mit Wasser bestimmt:

$$CrO_3 + H_2O \text{ bei } 19{,}5^0 = CrO_4H_2 = +580 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl ist die höchste von denen, welche gefunden wurden; sie ist noch immer weit niedriger als die dem Schwefelsänreanhydrid entsprechende, denn die Mittelzahl, welche sich aus den Versuchen von Berthelot und von Thomsen ergiebt, beträgt 20850 Cal. Diese Differenz erklärt sich, wenn man sich erinnert, dass das Chromsäureanhydrid aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt.

Es war interesssant zu erfahren, ob für das Chromsäureanhydrid ähnliche Hydratationserscheinungen auftreten wie bei der Schwefelsäure. Folgendes sind die Resultate:

$CrO_3 + H_2O$	580 Cal.		$CrO_3 + H_2O$ . . . . 580 Cal.
$CrO_4H_2 + H_2O$ . . .	340		$CrO_3 + 2H_2O$ 920
$CrO_4H_2,H_2O + H_2O$ . .	260		$CrO_3 + 3H_2O$ 1180
$CrO_4H_2,2H_2O + H_2O$.	135		$CrO_3 + 4H_2O$ 1315
$CrO_4H_2,3H_2O + H_2O$.	171	oder	$CrO_3 + 5H_2O$ 1486
$CrO_4H_2,4H_2O + H_2O$.	80		$CrO_3 + 6H_2O$ 1566
$CrO_4H_2,5H_2O + H_2O$.	35		$CrO_3 + 7H_2O$ 1601
$CrO_4H_2,5H_2O + 25H_2O$	500		$CrO_3 + 31H_2O$. . . . 2066
$CrO_4H_2,30H_2O + 25H_2O$	210		$CrO_3 + 56H_2O$. . . . 2276

Die regelmässige Curve, durch welche die thermischen Vorgänge bei der Hydratation des Chromsäureanhydrides dargestellt werden, hat für $4H_2O$ die grösste Ordinate, woraus man auf die Existenz eines Chromsäurehydrates schliessen kann.

Es wurden ferner die Lösungswärmen des Kaliumchromates, des Kaliumdichromates und Kaliumchlorochromates bestimmt. Die Lösungen enthielten 2 g Salz in 100 g Wasser:

$CrO_4K_2 + 543H_2O$	— 5254 Cal.
$Cr_2O_7K_2 + 825H_2O$	—17169 .
$CrO_2,Cl,OK + 488H_2O$ . . .	— 4650

Die Wärmeabsorption, welche der Auflösung des schwefelsauren Kaliums entspricht, variirt nach verschiedenen Beobachtern zwischen —6000 und 6500 Cal.; sie ist von derselben Ordnung und Grösse wie die des Chromates. Thomsen fand für das Dichromat —17030 Cal.; die Uebereinstimmung ist hier vollständig. Vergleicht man

diese Zahl mit der, welche für das Kaliumdisulphat erhalten wurde (+2900 Cal.), so liegt hier eine auffallende Verschiedenheit vor; dieselbe darf aber nicht überraschen, da das Kaliumdisulphat unter Bildung von SO_4KH und selbst, wie BERTHELOT gezeigt hat, von SO_4K_2 zersetzt wird.

Weiter wurden die Verbindungswärmen der Chromsäure mit den Hydraten des Kaliums, Natriums und Ammoniums bestimmt. Die Lösungen enthielten 1 Mol. Hydrat in 2 l Wasser und 1 Mol. Säure in 4 l Wasser. Die Versuche wurden bei 19,5° ausgeführt. Das Säurehydrat liess man successive in halben Molekülen wirken. Der Effect des dritten Zusatzes ist gleich Null.

	mit HOK	mit HONa	mit HO,NH_4.
1. Hälfte	6246 Cal.	6519 Cal.	6747 Cal.
2. Hälfte	5123	5316	5463
Sa.	11369	11835	12210.

Die auf das Natron bezüglichen Zahlen stimmen mit denen überein, welche THOMSEN im Jahre 1870 veröffentlicht hat, nämlich 6567 und 5793 Cal.

In einer folgenden Arbeit wird Verf. die elektrothermischen Versuche mit den Chromaten und die daraus abzuleitenden theoretischen Consequenzen mittheilen. (C. r. **86.** 1443.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die flüchtigen und nichtflüchtigen Bestandtheile des Hopfens, von G. KÜHNEMANN. Wenn man Wasserdämpfe durch Hopfen leitet, so verflüchtigt sich bei der Condensation ein ölartiger, auf Wasser schwimmender Körper, bisher Hopfenöl genannt. Dieses Oel ist keine einfache Kohlenwasserstoffverbindung, sondern ein Gemisch derselben mit verschiedenen anderen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen. Denn wenn das sog. Hopfenöl mit metallischem Natrium behandelt wird, so löst sich das Natrium ohne grosse Wärmeentwickelung in dem Hopfenöle auf und es entsteht eine Substanz, welche in absolutem Alkohol grösstentheils löslich ist. Wenn das Hopfenöl aus geschwefeltem Hopfen bereitet ist, so entwickelt sich auf Zusatz von Phosphorsäure oder anderen Säuren ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, welches auch durch Bleinitrat als Schwefelblei leicht nachzuweisen ist. Durch diese Reaction ist der geschwefelte Hopfen von dem ungeschwefelten sicher zu unterscheiden, weil das Hopfenöl von ungeschwefeltem Hopfen eine solche Reaction nicht hat.

Weiter haben des Vfs. Untersuchungen des sog. Hopfenöles ergeben, dass dasselbe eine sehr complicirte Mischung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstofffreien Kohlenwasserstoffe ist und zwar von einem noch nicht ermittelten spec. Gewichte und noch unbekannten Siedepunkte, welche von der Reinheit der aus dem gewöhnlichen Hopfenöle durch chemische Agentien geschiedenen Körper bedingt sind. Die aus dem Hopfenöle mittels Natrium ausgeschiedenen sauerstoffhaltigen Körper haben die Eigenschaften von Alkoholen und Säuren. Je nach der Qualität und dem Alter des Hopfens sind ferner die durch Wasserdämpfe erhaltenen Destillationsproducte in ihrer Mischung und Zusammensetzung sehr verschieden. Bestimmungen der Siedepunkte und Dampfdichten, sowie des spec. Gewichtes der sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe und des sauerstofffreien Kohlenwasserstoffes des Hopfenöles und nicht minder die Elementaranalysen dieser Körper beschäftigen Vf. noch gegenwärtig.

Die nichtflüchtigen Elemente des Hopfens bestehen übrigens aus Kohlenhydraten, verschiedenen Harzen, einem ölartigen weissen, bei niedriger Temperatur erstarrenden Kohlenwasserstoffe, einem Gerbstoffe, Eisenlösung sowohl grün als auch schwarz färbend, je nach der Concentration der Lösung, stickstoffhaltigen Körpern und anorganischen Salzen. Bezüglich der Kohlenhydrate des Hopfens, sowie betreffs der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Hopfens haben die Untersuchungen zu sehr interessanten, theoretischen u. praktischen Resultaten geführt, wohin beispielsweise gehören die Entwickelung von Chlorcyan durch Chlorkalkeinwirkung auf Hopfenrückstände und ausserdem das Auftreten eines Geruches nach Bittermandelöl bei dem Auswaschen mit Wasser. (Naturf.-Vers. z. München 1877. 145.)

Ueber sogen. Porotypie nach REISENBICHLER; von R. BÖTTGER. Mit obigem Namen bezeichnet R. ein von ihm veröffentlichtes Verfahren, Copien von Kupferstichen, Holzschnitten etc. herzustellen, welches darauf beruht, dass das an sich poröse und Gasen leicht den Durchgang ge-

stattende Papier diese Eigenschaft an jenen Stellen verloren hat, welche bedruckt worden sind; die fette und dichte Druckerschwärze verschliesst an den betreffenden Stellen die Poren oder überdeckt sie vielmehr. Stellt man sich nun vor, ein Gas, welches auf eine gewisse chemische Substanz färbend oder entfärbend einwirkt, durchdringe die unbedruckten Stellen eines Kupferstiches und gelange dadurch auf der anderen Seite in Berührung mit einem Papiere, welches mit einer darauf reagirenden Substanz getränkt wurde, so ist klar, dass dieses letztere Papier an den Stellen, wo das Gas Durchgang fand, sich in der Farbe verändern, sich also eine Copie der durchlassenden Stellen oder mit anderen Worten des Kupferstiches bilden wird. Wirkt das Gas färbend auf das chemische Copirpapier, so erhält man natürlich ein negatives Bild, die hellen Stellen des Kupferstiches copiren sich dunkel auf hellem Grunde; wirkt es aber entfärbend auf dasselbe, so wird das Bild, resp. die Copie, positiv. Als Gas eignet sich nach dem Vf. besonders die schweflige Säure, und als gasempfindliches Papier, d. h. ein solches, auf welches schwefligsaures Gas bleichend einwirkt, ein sog. Tintenpapier, welches man herstellt, indem man Schreibpapier zuerst mit einer Galläpfelabkochung gleichmässig überzieht, trocknet und hierauf eine Lösung von Eisenvitriol darauf einwirken lässt, wodurch sich das Papier blauschwarz färbt. Um mit diesem Papiere eine Copie zu erzielen, soll man folgendermaassen verfahren: In ein aufgeschlagenes Buch legt man zuerst ein Blatt des gasempfindlichen Papieres mit der präparirten Seite nach oben, darauf den zu copirenden Kupferstich, und zwar mit der bedruckten Seite nach unten, so dass präparirte und bedruckte Seite einander gegenseitig berühren. Auf die weisse Seite des Kupferstiches wird nun ein mit einer Auflösung von doppeltschwefligsaurem Natron getränktes, wohl getrocknetes ungeleimtes poröses Papier und auf dieses ein schwach mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtetes Löschpapier gelegt, hierüber ein Oelpapier ausgebreitet, das aufgeschlagene Buch zugemacht und dann einem starken Drucke ausgesetzt. Nach ca. 5—10 Minuten soll die Copie vollendet sein.

Wie vielfach die Versuche auch gewesen, welche mit scrupulöser Genauigkeit nach des Vfs. hier beschriebenen Verfahren von Böttger angestellt wurden, so hat es ihm doch niemals gelingen wollen, einen deutlichen Abdruck zu erzielen. Bei dieser Gelegenheit will er darauf aufmerksam machen, dass das von ihm vor etwa 17 Jahren veröffentlichte Copirverfahren von dem hier mitgetheilten wesentlich verschieden ist und hinsichtlich der erzielten Resultate gar nichts zu wünschen übrig lässt (1861. 203). Tränkt man nämlich einen Stahl- oder Kupferstich ganz schwach mit einer Flüssigkeit, die man durch Auflösen von 3 g Jodcadmium in höchst verdünnter Schwefelsäure (10 ccm conc. chemisch reine Säure auf $^1/_2$ l Wasser) erhält, in der Art, dass der Kupferstich nur eben feucht erscheint, legt ihn dann auf gewöhnliches weisses Schreibpapier (welches bekanntlich durchschnittlich mit Stärkemehl appretirt ist) und unterwirft dann das Ganze zwischen mehreren Lagen Fliesspapiers einem 10 Minuten andauernden Drucke mittels einer kleinen Schraubenpresse, so erhält man eine so scharfe (blaue) Copie, dass man glaubt, einen photographischen Abdruck vor sich zu haben. Versuche der Art liefern wahrhaft bewundernswerthe Resultate. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf a./M. 1876/77. 12.)

Ueber das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd beim Verpuffen eines Gemisches von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, von R. Böttger. Stellt man den Versuch in der Art an, dass man ein etwas dickwandiges mit nicht zu enger Oeffnung versehenes, ca. $^1/_4$ l Wasser fassendes Glas mit einem Gemische von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, in dem Volumverhältniss von 2 : 1 füllt und dieses dann durch Annäherung einer Flamme, oder durch Einstreuen einiger Partikel Platinschwarz zur Explosion bringt (was, wenn man hierbei die Mündung des Glases schräg nach abwärts hält, für den Experimentator nicht die mindeste Gafahr hat), und schüttet dann ohne Zeitverlust recht behende einige Cubikcentimeter jodcadmiumhaltige Stärkelösung und unmittelbar darauf einige Krystallfragmente von Ammoniumeisensulphat hinzu, verschliesst das Glas mit dem Finger und durchschüttelt den Inhalt desselben einige Minuten lang, so sieht man in Folge des Vorhandenseins von Wasserstoffsuperoxyd Jod in Freiheit treten, was wiederum das Entstehen einer tief lasurblauen Farbe zur Folge hat. Beim Verbrennen von Aether unter Zutritt der atmosphärischen Luft, resp. beim Abbrennen eines Gemisches von Aetherdampf und Luft, bildet sich kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern lediglich Ozon. Schüttet man zu dem Ende in eine mit weiter Oeffnung versehene $^1/_2$ Literflasche ca. 10 ccm alkoholfreien Aether, nähert dann der geöffneten Flasche eine brennende Kerze, so erfolgt eine völlig gefahrlose schwache Verpuffung (ein starkes geräuschvolles Zischen), während eine hochauflodernde Flamme der Mündung der Flasche entsteigt. Verlischt schliesslich (nach einigen Minuten) die Flamme und schüttet man dann 10—20 ccm jodcadmiumhaltige Stärkelösung in die Flasche (ohne Zusatz von Ammoniumeisensulphat), so sieht man beim Umschütteln des Inhaltes derselben eine höchst auffallende, äusserst starke Ozonreaction, d. h. eine massige Jodamylonbildung eintreten. Bei einer ganz gleichen Behandlung von wasserfreiem Alkohol findet keine Ozonbildung statt. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a/M. 1876/77. 14.)

Ueber Planté's secundäres oder Polarisationselement, von R. Böttger. Hiernach soll man zwei parallel zu einander spiralförmig gerollte Bleiplatten in verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure stellen und ihre Windungen durch zwei gleichzeitig mitgerollte Kautschukstreifen in passendem Abstande von einander erhalten. Verbindet man dann die beiden Bleirollen (als Elektroden dienend) mit den Polen einer aus zwei oder drei Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie, so

überzieht sich die als Anode functionirende Bleirolle mit einer Schicht braunen Bleisuperoxydes, während die andere, als Kathode functionirende Bleirolle sich erst nach geraumer Zeit mit einer lockeren grauen Schicht überzieht. Wenn sich nun nach längerer Einwirkung der primären Batterie an der braunen Bleielektrode Sauerstoffgasblasen in reichlicher Menge entwickeln, dann ist die Ladung vollständig und die ladende Batterie zu entfernen. Bei stärkster Ladung soll nun ein solches secundäres Element $1^1/_2$ so viel elektromotorische Kraft besitzen, wie ein Bunsen'sches Element und nach Verlauf einer Woche noch nicht in seiner Wirkung erschöpft sein. Diese von PLANTÉ gemachten Angaben hat Vf. indess keineswegs bestätigt gefunden, indem eine aus 2 Bleielementen (mit 50 qcm activer Oberfläche) bestehende, vollständig geladene Batterie schon innerhalb 24 Stunden sich als völlig unwirksam erwies, während ein einziges kleines aus einer mit Platinschwarz überzogenen, 10 cm langen und 3 cm breiten Platinplatte und einer gleich grossen mit Palladiumschwarz überzogenen Palladiumplatte bestehendes, vollständig geladenes Element noch nach Verlauf von mehreren Tagen sich in hohem Grade wirksam gezeigt und gleich nach geschehener vollständiger Ladung einen Elektromagnet von 50 Pfund Tragkraft zu erzeugen im Stande gewesen. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1876/77. 15.)

Ueber die pyrophorischen Eigenschaften des weinsteinsauren und oxalsauren Eisens, von R. BÖTTGER. Erhitzt man das eine oder andere dieser Salze in einem kleinen mit engem Halse versehenen Glaskölbchen bis zu ihrer gänzlichen Zersetzung und verschliesst dann behende das Kölbchen mit einem gut passenden Korke, so erhält man einen sammetschwarzen pyrophorischen, die Magnetnadel stark afficirenden Rückstand, der nach vollständigem Erkalten, in die Luft ausgeschüttet, sich von selbst entzündet und auf Kosten des absorbirten Sauerstoffes der Luft in schön roth aussehendes Eisenoxyd sich verwandelt. Die schwarze pyrophorische Masse des weinsauren Eisens besteht aus einem Gemische von fein zertheilter Kohle und Eisenoxyduloxyd, während die des oxalsauren Eisens nur aus Eisenoxyduloxyd zusammengesetzt ist. (Jahresb. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1876/77. 25.)

Ueber die Sichtbarmachung einer krystallinischen Structur im Bienenwachse, von R. BÖTTGER. Ausser einer älteren Beobachtung DUJARDIN's dass im erstarrenden Bienenwachse auf dem Objectträger eines Mikroskopes sich unter günstigen Umständen ein krystallinisches Gefüge zu erkennen gebe, scheint in der Literatur nichts weiter über diesen Gegenstand jemals veröffentlicht worden zu sein. Man kann indess den Beweis liefern, dass dem Bienenwachse, selbst dem gebleichten, in der That eine scharf ausgeprägte krystallinische Structur nicht abzusprechen ist. Um dies experimentell nachzuweisen, verfahre man auf folgende Weise. Man bringe in einer mehr flachen als tiefen Porcellanschale, die man bis zu drei Viertel mit heissem Wasser angefüllt, eine Scheibe weissen Wachses in vollständigen Fluss. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, dann lasse man die Schale auf einem schlechten Wärmeleiter langsam erkalten und sorge dafür, dass etwaige Luftbläschen im flüssigen Wachse durch das blosse Annähern eines hinreichend heiss gemachten Eisenstäbchens entfernt werden. Beim allmäligen Erkalten eines auf diese Weise über Wasser in Fluss gesetzten und vor jedweder Erschütterung geschützten Wachses bemerkt man dann in dem Momente des Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand mehrere fast gleichseitig und in fast gleichen Abständen von einander sich bildende undurchsichtige Punkte oder Zonen, von welchen aus die Krystallisation rasch fortschreitet und endlich in einem wohl ausgeprägten Bilde auf der ganzen Oberfläche des Wachses scharf hervortritt. Die Form der Krystalle gleicht auf's Frappanteste der der Bienenzellen. (Jahresb. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1876/77. 28.)

Das Lichtbrechungsvermögen chemisch zusammengesetzter Gase, von MASCART. Die Brechung eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Brechungen der Gase, welche dasselbe bilden, wenn jedes auf das Gesammt-Volumen der Mischung zurückgeführt wird; aber bekanntlich gilt dies Gesetz nicht mehr für die Verbindungen. Wenn man die Brechung der mineralischen Verbindungen nach den in früheren Abhandlungen erhaltenen Zahlen berechnet, so findet man die wirkliche Brechung der Verbindung gewöhnlich geringer, als die, welche die Rechnung ergeben würde. Nur vier Körper scheinen eine Ausnahme zu machen, das Stickstoffoxydul, das Stickoxyd, die Untersalpetersäure und das Ammoniak. Die drei ersten sind endothermisch oder explosiv, d. h. sie können aus den Elementen nur unter Absorption von Wärme erhalten werden, während das Ammoniak unter Entwickelung von Wärme entsteht; die Ursache der Zunahme der Brechung scheint daher in keinem Zusammenhange zu stehen mit dem Vorzeichen der Wärme-Erscheinung bei der Verbindung. Uebrigens ist die Jodwasserstoffsäure gleichfalls eine explosive Verbindung und die Brechung dieses Gases folgt der allgemeinen Regel. Gäbe es eine physikalische Methode, um die Brechung einer Verbindung aus den Brechungen der Elemente oder anderer einfacherer Verbindungen zu berechnen, so müsste man dieselbe Brechung für die Körper finden, welche dieselbe Elementar-Constitution und dasselbe Volumen haben. Diese Relation scheint zuweilen sich ziemlich genau zu bestätigen, so für den Aethylalkohol (Brechung 3,01) und den Methyläther (3,03). In gleicher Weise kann das Benzin aufgefasst werden als condensirtes Acetylen, und man hat für das Acetylen C_2H_2, die Brechung = 2,075, für das Benzin, C_6H_6, $= 3\,(C_2H_2)$ den Werth $6{,}20 = 3 \times 2{,}067$.

Gleichwohl ist dies keine allgemeine Regel; denn das Aethylen C_2H_4 hat eine Brechung

= 2,46; das Propylen C_3H_6 = $^3/_2 C_2H_4$ ergiebt den Werth 3,81 = $^3/_2$ 2,54 und das Amylen C_5H_{10} = $^5/_2 C_2H_4$ hat die Brechung 5,76 = $^5/_2$ 2,30. In gleicher Weise haben der methylessigsaure Aether und der äthylameisensaure Aether zwar dieselbe Zusammensetzung und gleiches Volumen, aber nicht dieselbe Brechung. Wenn man endlich verschiedene Verbindungen unter einander vergleicht, so kann man nach dem hypothetischen Gesetze der Brechungsvermögen die Brechung der einfachen Körper, wie des Wasserstoffes, des Kohlenstoffes, des Chlors etc. oder auch verschiedener Verbindungsgruppen in verschiedener Weise berechnen, aber man kommt auf diesem Wege nur zu sehr ungleichen Resultaten. Die Vergleichung der homologen Verbindungen zweier verschiedener Reihen führt zu übereinstimmenderen Zahlen. So geben die correspondirenden Aether und Alkohole der Methylreihe und der Aethylreihe fast bis auf $^1/_{10}$ denselben Werth für die Brechung der Gruppe CH_2, aber dieser Werth unterscheidet sich wesentlich von dem, den man aus der Beobachtung des ölbildenden Gases ableiten würde.

Es folgt hieraus, dass keine Methode, die sich auf die blosse Berücksichtigung der Elementarzusammensetzung stützt, es ermöglicht, das Brechungsvermögen einer Verbindung aus dem der constituirenden Körper zu berechnen. Die Bezeichnung der Brechungsäquivalente, welche der Controlle der Versuche bei dem festen und flüssigen Körper nicht Stand gehalten, kann auch auf die Gase keine Anwendung finden; es ist nothwendig in jedem Falle besondere Erwägungen herbeizuziehen, die zu präcisiren schwierig ist, da das Wärmezeichen der Verbindungen nicht das Einzige ist, welches in Frage kommt. Das Beispiel der Verbindungen des Stickstoffes, wo die Brechung durch die Verbindung vergrössert wird, verdient vielleicht die Aufmerksamkeit zu fesseln, wegen der eigenthümlichen Besonderheiten dieses Körpers und wegen der von einigen Chemikern aufgestellten Hypothese über die Umwandlung, welche der Stickstoff erfährt, wenn er aus seinen Verbindungen austritt. (C. r. **86.** 1182; Naturf. **21.** 270.)

Einfache Methode Blutkrystalle zu erzeugen, von R. Gscheidlen. Defibrinirtes Blut wird mit wenig Luft in Glasröhren oder Kölbchen eingeschlossen und längere Zeit im Brütofen aufbewahrt. Breitet man dann eine grössere Menge solchen eingeschlossenen Blutes auf eine Glasplatte aus, so scheiden sich Blutkrystalle von enormer Länge aus, bei Anwendung von Hundeblut bis zu 3,5 cm Länge. Zur Bildung der Krystalle ist der Zutritt von Sauerstoff nothwendig; sie bestehen aus Oxyhämoglobin; man erhält sie nicht allein aus dem Blute des Hundes u. Meerschweinchens, sondern auch vom Schafe, Rinde, Schweine, Kaninchen, Gans. Schliesst man beim Auffangen des Blutes den Zutritt der Luft aus, so zeigt das Blut, so lange man es auch im Brütofen digerirt haben mag, keine besondere Neigung zu krystallisiren, ebenso wenig zeigt es Fäulnisserscheinungen. Vf. ist darnach der Ansicht, dass durch die Fäulniss unbekannte, im Blute enthaltene Substanzen zerstört werden, welche die Krystallisation des Oxyhämoglobins hemmen. (Pflüg. Arch. **16.** 421; Med. Centralbl. **16.** 493.)

Technische Notizen.

Apparat zur Einführung fester Substanzen mit dem Gebläsewinde in den Hohofen, von C. Alberts. (D. P.) (Illustr. Patentbl. **2.** 26.)

Verfahren zur Präparation von Schiessbaumwolle, um sie dauerhafter und minder gefährlich zu machen, von Muencke. (D. Pat.) Die Schiessbaumwolle oder andere trockne Nitrocellulose wird in geschmolzenes Paraffin getaucht und dann in warmem Zustande durch Abtropfen und Abdrücken von dem überschüssigen Paraffin befreit. (Illustr. Patentbl. **2.** 28.)

Verfahren, das Vanillin künstlich darzustellen, von Wilh. Haarmann. (D. P.) Coniferin wird in Wasser gelöst und mit irgend einem Oxydationsmittel, z. B. Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung, verdünnter Salpetersäure übergossen u. längere Zeit erwärmt. Die Lösung wird mit Aether mehrere Male hintereinander ausgezogen und der Aether abdestillirt. Der Rückstand, aus Vanillin und mit Vanillin im Zusammenhange stehenden organischen Körpern bestehend, wird durch öfteres Umkrystallisiren von letzteren Körpern befreit und das so gewonnene reine Vanillin getrocknet dem Handel zugeführt. (Illustr. Patentbl. **1.** 404.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 37. Chemisches 11. September 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Dextrose mittels alkalischer Kupferlösung, von M. Maercker. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Boltzmann, Bemerkungen über einige *Probleme der mechanischen Wärmetheorie*. Der erste Abschnitt der Arbeit hat die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, der zweite das Wärmegleichgewicht eines schweren Gases zum Gegenstande. Hieran knüpft der Verfasser noch folgende Mittheilung: In den Beiblättern zu Wiedemann's Annalen der Physik, 2. Stück 5, findet sich eine Abhandlung von S. Tolver Preston, in welcher die Diffusion der Gase in Beziehung zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie gebracht wird. Freilich kann dieselbe nicht zur Widerlegung des zweiten Hauptsatzes dienen, wie nach der Notiz in den Beiblättern Pr. zu glauben scheint; wohl aber zu einer neuen interessanten Anwendung desselben. Es ist am citirten Orte eine Abhandlung von Clausius über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt. Ohne nun von dem Inhalte der Abhandlung Cl's. irgendwie mehr zu wissen als aus dieser Notiz der Beiblätter hervorgeht und ohne derselben im Mindesten vorgreifen zu wollen, will Vf. hier nur beiläufig erwähnen, dass das, wie ihm scheint, wesentlichste Problem, welches hier in Frage kommt, nämlich die Berechnung, wie viel Wärme ohne andere Compensation als die Vermischung zweier ungleicher Gase in Arbeit verwandelt werden kann oder, um ebenfalls die Terminologie Cl's. zu benutzen, die Berechnung des Verwandlungswerthes der Vermischung zweier ungleicher Gase nur ein specieller Fall von Rechnungen ist, welche Vf. in seiner Abhandlung „Ueber die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, resp. den Sätzen über das Wärmegleichgewicht" ausgeführt hat. Er hat nämlich in dieser Abhandlung ganz allgemein den Fall betrachtet, dass in einem beliebigen Gemische von Körpern, sei es die Mischung oder die Vertheilung der Geschwindigkeiten oder der Geschwindigkeitsrichtungen nicht vollkommen dem zuletzt definitiv eintretenden Endzustande entspricht und hat gezeigt, dass dann jedes Mal die Entropie kleiner sein muss als im definitiven Endzustande, so dass also beim Uebergange in diesen letzteren Wärme in Arbeit verwandelt werden kann u. eine Formel (die Formel 51) aufgestellt, nach welcher der Entropieunterschied, folglich auch die Menge der verwandelbaren Wärme berechnet werden kann. Aus dieser Formel 51 folgt sofort, dass die Entropie eines Gemisches mehrerer Gase genau gleich der Summe der Entropien ist, welche jedem einzelnen Gase zukämen, wenn es bei gleicher Temperatur und beim gleichen Partialdrucke allein im Raume vorhanden wäre. Sei V das Volumen, T die absolute Temperatur, k das Gewicht des Gases, c und c' dessen beide spec. Wärmen, so ist dessen Entropie, worunter Vf. $\int \frac{dQ}{T}$ versteht (dQ = zugeführte Wärme)

$$k \int \frac{c\,dT}{T} + k\,(c'-c)\,\log\,V.$$

Man betrachtet nun zwei Fälle: Erstens zwei verschiedene Gase seien in zwei verschiedenen Räumen V_1 und V_2 bei gleichem Drucke p und bei gleicher Temperatur T vorhanden, zweitens dieselben Gase seien bei derselben Temperatur im Raume $V_1 + V_2$ gemischt. Der Gesammtdruck sei dabei gleich dem früheren Drucke jedes einzelnen Gases. Im ersten Falle sei E_1 die Entropie des einen, E_2 die des zweiten Gases, im zweiten Falle sei E_{12} die des Gemisches. Nach der oben angegebenen Regel können mittels der obigen Formel E_1, E_2 und E_{12} leicht berechnet werden. Man findet so

$$T(E_{12} - E_1 - E_2) = T(\gamma' - \gamma)[(V_1 + V_2) l(V_1 + V_2) - V_1 l V_1 - V_2 l V_2.$$

Dies ist aber der Ausdruck für die Wärmemenge, welche ohne jede andere Compensation in Arbeit verwandelt werden kann, als dass beide Gase sich mischen. Dabei ist $\gamma' - \gamma$ das Product des Gewichtes der Volumeinheit in die Differenz der beiden spec. Wärmen, welches Product für beide Gase denselben Werth besitzt.

Die gesammte Arbeit, welche man aus dieser Wärme gewinnen kann, ist nach bekannten Sätzen

$$p[(V_1 + V_2) l(V_1 + V_2) - V_1 l V_1 - V_2 l V_2].$$

Wollte man diese gesammte Arbeit gewinnen, so würde man natürlich nicht zum Mittel der Diffusion durch poröse Scheidewände greifen, sondern man würde etwa mittels eines Körpers, der sich mit einem der beiden Gase unter partieller Dissociation chemisch verbindet, wie Aetzkalk mit Kohlensäure, das eine Gas in das andere überführen. Dabei müsste natürlich gesorgt werden, dass der Vorgang immer umkehrbar bleibt. Man würde z. B. zuerst das erste Gas unendlich ausdehnen, dann mit jenem Körper in das andere sehr langsam überführen, wobei es wieder fortwährend zusammengedrückt würde, so dass der Partialdruck des ersten Gases immer in beiden Gefässen gleich ist. Schliesslich müsste das Gasgemisch so weit ausgedehnt werden, dass sein Volumen wieder der Summe der Volumina beider ursprünglich gegebenen Gase gleichkommt. Da alle diese Vorgänge leicht durch Rechnung zu verfolgen sind, so lässt sich auf diese Weise die oben gegebene Formel leicht verificiren. (Wien. Anz. 1878. 115.)

G. Karsten, Beobachtungen über den *Salzgehalt und die Temperaturen der Ost- und Nordsee*. (Naturf. **11**. 261.)

Is. Rosenthal, Ueber die *spec. Wärme thierischer Gewebe*. Vf. bediente sich zur Bestimmung der spec. Wärme des Bunsen'schen Eiscalorimeters (Pogg. Ann. **141**. 1), welches allein die genügende Empfindlichkeit besitzt, um trotz der übrigen unvermeidlichen Fehlerquellen eine einigermaassen genügende Genauigkeit der Bestimmung zu gestatten. Die Hauptfehlerquelle liegt in der Unmöglichkeit einer hinlänglich genauen Bestimmung der Ausgangstemperatur. Da eine Erhitzung organischer Gewebe auf die Wärme kochenden Wassers nicht möglich ist, ohne erhebliche chemische und physikalische Veränderungen derselben herbeizuführen, so musste von einer Erwärmung über 40° Abstand genommen werden. Die Ausgangstemperatur konnte daher nur durch längeres Verweilen in einem möglichst gleichmässig temperirten Raume u. Messung dieser Temperatur mit einem feinen Thermometer bestimmt werden. Ein Irrthum von 0,1° in dieser Bestimmung hat aber schon einen bedeutenden Einfluss auf den zu bestimmenden Werth. Die von dem Vf. gefundenen Werthe machen deshalb keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, sondern sollen nur als eine erste Annäherung an die wahren Werthe gelten. Immerhin stimmen die Einzelbestimmungen unter einander hinlänglich, um die unten mitgetheilten Mittel als in der ersten Decimale sicher gelten zu lassen. Spätere Berichtigungen durch verbesserte Methoden vorbehalten, giebt Verf. zunächst die gefundenen Werthe für einige Gewebe: Compacte Knochensubstanz 0,300, spongiöse Knochensubstanz 0,710, Fettgewebe 0,712, Muskel, quergestreift 0,825, Blut, defibrinirt 0,927.

In diesen Zahlen drückt sich deutlich der Einfluss des Wassergehaltes auf die spec. Wärme aus. In der That kann man wohl die organischen Gewebe als ein Gemenge der eigentlichen Substanz und einer gewissen Menge reinen Wassers ansehen. Dass dieses letztere imbibirte Wasser eine andere spec. Wärme als reines Wasser habe, kann man wohl als unwahrscheinlich ansehen. Und daraus folgt dann, dass der Werth für die spec. Wärme sich um so mehr der Einheit nähern müsse, je wasserreicher das Gewebe ist. Um diesen Einfluss des Wassergehaltes an einem Gewebe nachzuweisen, stellte Vf. eine besondere Versuchsreihe am Muskel an. Zuvor wurde festgestellt, dass lebende und todte Muskelsubstanz keinen merklichen Unterschied zeigen. Gleichgültig, ob die Starre durch längeres Verweilen bei Temperaturen von 10—26° oder durch kurze Einwirkung einer Temperatur von 45° herbeigeführt war, fand Verf. stets dieselben Werthe, ebenso bei Rindfleisch einige Stunden nach dem Tode des Thieres, als die Starre schon wieder gelöst war. Auch Muskeln, welche in einem geschlossenen Raume auf 100° erhitzt waren, in denen also neben dem Myosin auch andere Eiweisskörper geronnen und auch wohl sonst noch physikalische und chemische Veränderungen vorgegangen waren, zeigten denselben Werth. Als man aber Muskeln auf dem Wasserbade trocknete, ergab die zurückgebliebene, über Schwefels. erkaltete Masse, welche etwa $^3/_4$ ihres ursprünglichen Gewichtes verloren hatte, eine spec. Wärme=0,330. Da diese Masse noch nicht absolut wasserfrei war, so kann man annehmen, dass

die spec. Wärme der eigentlichen organischen Substanz noch etwas unter diesem Werthe liegt. Setzt man sie beispielsweise = 0,3, so würde für einen Muskel, welcher aus 3 Thln. Wasser und einem Theile solcher organischen Substanz bestände, sich als mittlere spec. Wärme 0,825 ergeben, was mit dem aus des Vf's. Versuchen berechneten Mittel genau zusammentrifft. Vf. hat das Eiscalorimeter auch benutzt, um die bei der Muskelcontraction entstehende Wärme zu bestimmen. Die betreffenden Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Er hat auch Vorbereitungen zur Construction eines Calorimeters getroffen, welches die von Muskeln oder ganzen Thieren producirten Wärmemengen mit grösserer Schärfe zu messen gestattet, als dies bisher möglich war. Ueber diese Versuche wird demnächst zu berichten sein. (Berl. Monatsber. 1878. 307.)

Warren de la Rue und **Müller**, Versuche über die *disruptive Entladung, ausgeführt mit der Chlorsilberkette.* (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 433; C.-Bl. 1876. 1. 292. 433; 1877. 801.)

F. v. Lepel, Ueber die *Aenderungen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1146.)

Rud. Günsberg, Ueber ein *Colorimeter zur Bestimmung der Farbenintensität von Flüssigkeiten.* (Pol. J. **228**. 457.)

2. Allgemeine Chemie.

R. Hermann, Fortgesetzte Untersuchungen über die *Atomvolume und spec. Gewichte organischer Verbindungen*: Ueber die *Constitution der isomeren Alkohole.* (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 289.)

H. Schröder, Das *Sterengesetz.* Dasselbe lautet: In jeder festen Verbindung waltet das Volummaass, d. i. die Stere eines ihrer Elemente, welches durch die bei der Krystallisation wirksamen Kräfte alle übrigen Componenten u. resp. Elemente bestimmt, das gleiche Volummaass, die gleiche Stere anzunehmen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1109. 1142.)

H. Schröder, Beiträge zum *Sterengesetze.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1111; Ann. Chem. **192**. 295.)

Gladstone und **Tribe**, *Analogien zwischen der Wirkung des Kupfer-Zink-Paares und des occludirten, sowie nascirenden Wasserstoffes.* Die Verff. haben neuerlich gezeigt, dass fein vertheiltes Kupfer mit Wasserstoff beladen den Salpeter in salpetrigs. Kalium u. Ammoniak umwandelt und dass durch Einwirkung von Wasserstoff in Verbindung mit demselben Metalle Kaliumchlorat zu Chlorid reducirt wird. Sie haben ferner beobachtet, dass das Kupfer-Zink-Paar Nitrobenzol bei Gegenwart von Wasser in Anilin umwandelt, eine Reaction, welche zur Erkennung kleiner Mengen von Nitrobenzol dienen kann: Man bringe einige Zinkspäne in etwa 5 ccm Wasser und setze etwa 12 Tropfen einer conc. Lösung von Kupfervitriol hinzu; sobald die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, giesse man dieselbe von dem Metalle ab und wasche dasselbe mit Wasser gut aus; nun übergiesse man es mit einer Lösung von Nitrobenzol in Wasser, erhitze einige Minuten lang beinahe zum Sieden, filtrire, lasse abkühlen und setze einige Tropfen einer Lösung von Bleichkalk hinzu. Auf diese Weise lässt sich das Nitrobenzol in 5 ccm einer 0,05 proc. wässerigen Lösung entdecken. — Die vorliegende Mittheilung beschäftigt sich namentlich mit den Resultaten, welche die Vff. durch Einwirkung des Palladiumwasserstoffes, des Platinwasserstoffes und des Kohlenstoff-Wasserstoffes erhalten hatten und welche in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind.

Substanz	Substanzen erzeugt durch				
in wässeriger Lösung	Cu-Zn-Paar	Palladium-wasserstoff	Platin-wasserstoff	Kupfer-wasserstoff	Kohlenstoff-wasserstoff
Kaliumchlorat	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid
Kaliumnitrat	Nitrit und NH_3*	Nitrit u. NH_3*	Nitrit (?) u. NH_3	Nitrit u. NH_3	Keine Wirkung
Ferricyan-kalium	Ferrocyan-kalium	Ferrocyan-kalium*	Ferrocyan-kalium	—	Ferrocyan-kalium
Nitrobenzol	Anilin	Anilin	Azobenzol	—	—
Indigo	Indigoweiss	Indigoweiss	—	—	—
Schwefl. Säure	Schwefel	Schwefelwasserst.	Schwefel (?)	—	—
Arsenige Säure	Arsenwasserstff.	Arsen	Arsen	—	—

(Chem. N. **37**. 245.)

*Diese Reactionen sind schon von Anderen beobachtet worden.

3. Anorganische Chemie.

G. Vulpius, Ueber die *Löslichkeit des Phosphors in Essigsäure*. Conc. Essigsäure nimmt bei längerem Erwärmen nicht ganz 1 p. c. ihres Gewichtes Phosphor auf, ohne dass beim Erkalten eine Wiederausscheidung des letzteren stattfände. Bringt man jedoch zu mehreren Grammen einer solchen Lösung auch nur wenig Tropfen Wasser, so tritt sofort eine starke milchige Trübung von wieder ausgeschiedenem Phosphor ein, welcher bei weiterem Wasserzusatze so reichlich niederfällt, dass schon eine Mischung der Säure mit gleich viel Wasser nur Spuren davon aufgelöst enthält. (Arch. Pharm. [3] **13**. 38.)

J. B. Hannay, Ueber die *Einwirkung von Jodtrichlorid auf Schwefelkohlenstoff*. Nach Weber wirken beide Körper unter heftiger Wärmeentwickelung aufeinander ein und die tiefbraune Flüssigkeit enthält Chlorschwefel, flüssigen Chlorkohlenstoff u. Chlorjodschwefel. Vf. giebt für die Reaction folgende Gleichung:

$$2\,CS_2 + 3\,JCl_3 = CCl_4 + CSCl_2 + 3\,SCl + 3\,J.$$

Zur Feststellung dieser Reaction wurde eine qualitative und quantitative Prüfung des Reactionsproductes unternommen. (Chem. N. **37**. 224.)

4. Organische Chemie.

O. Hecht, Ueber die *Oxydationsproducte des Hexylens aus Mannit*. Nach Chapman u. Thorp wird das β-Hexylen durch Chromsäuremischung zu Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure oxydirt (1867. 748). Da Vf. bei der vor Jahren ausgeführten Oxydation des secundären Hexylalkohols aus Mannit und Dulcit sowie bei der kürzlich (S. 545) vorgenommenen Oxydation des Hexylens neben Essigsäure und Kohlensäure stets Normalbuttersäure erhalten hat, so musste sich letztere auch unter den Oxydatiosproducten des Hexylens finden. Vf hat in der That Normalbuttersäure nachgewiesen, welche nach der Gleichung $C_6H_{12} + 4O = C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2$ entsteht. Die Entwickelung der Kohlensäure erklärt sich aus der weiteren Oxydation eines Theiles der Buttersäure. Die mögliche Annahme, dass hierbei das Hexylen unter dem Einflusse der Schwefelsäure zunächst in secundären Hexylalkohol übergehe, welcher die bekannten Oxydationsproducte liefern müsste, wurde als unhaltbar nachgewiesen, da man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hexylen den genannten Alkohol nicht erhielt. Die Constitution dieses Hexylens ist $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1152.)

Erw. Herter, Ueber die *Einwirkung schmelzenden Kalis auf Glycerin*. Hierbei entsteht ausser Akrylsäure (welche nach Erlenmeyer u. Fischer dann in Essigsäure u. Ameisensäure zerfällt) noch eine flüchtige Säure (wahrscheinlich Buttersäure) und Gährungsmilchsäure. Die Buttersäure ist wahrscheinlich als ein secundäres Product entstanden aus der Milchsäure. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1167.)

O. Hecht und **Jos. Munier**, Ueber die *Oxydationproducte des Hexylenglykols aus Mannit*. Der Hexylenglykol giebt mit Chromsäuremischung Buttersäure und Essigsäure: $C_6H_{14}O_2 + 3O = C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2 + H_2O$. Dabei wurde auch die Entwickelung von Kohlensäure beobachtet, welche das Product einer weitergehenden Oxydation ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1154.)

H. Lescoeur, Ueber die *Einwirkung von Chlor auf Aethylbromid*. Bekanntlich wird aus dem Aethyljodid durch Behandlung mit Chlor das Jod unter Entstehung von Aethylchlorid abgeschieden. Das Aethylbromid verhält sich anders; es entsteht unter Entwickelung von Salzsäure ein chlor- und bromhaltiges Product: $C_4H_5Br + 2Cl = C_4H_4ClBr + HCl$. Doch treten hierbei mehrere wohl charakterisirte Producte auf. Vf. hat daher den Vorgang sorgfältiger studirt. Leitet man einen langsamen Chlorstrom in abgekühltes Aethylbromid im zerstreuten Tageslichte, so verläuft die Reaction ganz regelmässig. Das Bromid verschwindet allmälig und es bilden sich Substitutionsproducte. Durch fractionirte Destillation konnte man 5 verschiedene Verbindungen isoliren, von denen die erste bei 85,5°, die zweite bei 104°, die dritte bei 137°, die vierte bei 151° und die fünfte bei 160° siedet. Ausserdem wurde noch eine höhere Fraction gewonnen, deren Producte noch nicht genauer untersucht sind. Die bei 84,5° (bei 765 mm) siedende Verbindung ist bei —19° noch flüssig und im frisch bereiteten Zustande farblos, bräunt sich aber im Lichte und entwickelt dabei zugleich saure Dämpfe. Ihr Geruch u. Geschmack erinnern an Chloroform. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. Aether. Die Analysen ergaben die Formel C_4H_4ClBr. Die Dampfdichte wurde bei 100° gleich 4,861 gefunden (ber. 4,968). Im reinen Zustande lässt sich diese Verbindung mit alkoholischem Kali erhitzen, ohne eine Gasentwickelung zu geben; mit Silberoxyd geht sie in Aldehyd über unter Bildung von Chlor- und Bromsilber. Mit essigs. Silber erhält man eine zwischen 160—166° übergehende Flüssigkeit, welche einen angenehmen an Aldehyd erinnernden Geruch hat, in der Kälte ammoniakalisches Silbernitrat reducirt und Diacetaldehyd zu sein scheint. Hiernach verhält sich das erste Product der Einwirkung des Chlors auf das Aethylbromid wie Chlorbromaldehyd. Man kennt bereits

den Dichloraldehyd, welcher bei 60° siedet, den Dibromaldehyd, siedend bei 110°. Das zweite Product wurde zwischen 104 und 108° gesammelt. Es destillirt fast vollständig bei 106° über, ist eine farblose, im Lichte sich langsam zersetzende, angenehm riechende und schmeckende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,79 bei 0°. Mit alkoholischer Kalilösung zersetzt sich das Product sehr leicht unter Entwickelung von schwerem, mit russender Flamme brennendem Gase (Chloräthylen):

$$C_4H_4ClBr + KOHO = KBr + C_4H_3Cl + H_2O_2.$$

Mit Silberacetat erhitzt giebt das Product Chlor- und Bromsilber und eine bei 178—188° siedende, Silberoxyd nicht reducirende Flüssigkeit, welche Diacetylglykol zu sein scheint. Das zweite Product der Einwirkung des Chlors auf das Aethylbromid ist hiernach das wahre *Chlorobromäthylen*, dessen Siedepunkt zwischen dem des Aethylendichlorids (85°) und des Aethylendibromids (132°) liegt. Diese beiden Verbindungen sind die Hauptproducte der Einwirkung; sie scheinen in gleicher Menge aufzutreten; die übrigen entstehen nur in geringer Menge. Das bei 137° siedende hat das spec. Gew. 1,88 bei 0° und die Formel $C_4H_3Cl_2Br$, das bei 151° siedende die Dichte 1,998 bei 0° und die gleiche Zusammensetzung; endlich das bei 158—162° siedende die Dichte 2,113 bei 0° und eine Zusammensetzung, die ebenfalls annähernd mit jener Formel stimmt. Es ist hiernach wahrscheinlich ein drittes Isomeres der beiden erst genannten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 483.)

Aug. Laubenheimer, Ueber *Orthodinitroverbindungen.* 1. *Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak.* Hierbei entsteht neben Ammoniumnitrit Orthonitranilin. — 2. *Verhalten des Dinitrochlorbenzols* $C_6H_3ClNO_2NO_2$ *gegen Amidoderivate.* Mit Aethylamin entsteht *Nitrochlorphenyläthylamin;* mit Paratoluidin *Nitrochlorphenyl-p-Tolylamin;* mit Metaphenylendiamin *Nitrochlorphenyl-m-Phenylendiamin;* mit Harnstoff *Nitrochloranilin*, ebenso mit Acetamid. — 3. *Verhalten des Dinitrobrombenzols* (1.3.4) *gegen Natronlauge.* Als Hauptreactionsproduct entsteht das Nitrobromphenol, $C_6H_3.OH.NO_2.Br$ (1.2.5), als Nebenproduct das isomere 1.2.4. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1155.)

Friedel und **Crafts** haben das *Durol* oder das feste *Tetramethylbenzol* unter den Producten der Einwirkung des Chloraluminiums auf Benzol bei Gegenwart von Methylchlorid aufgefunden. Sie theilen überdies mit, dass das flüssige bei 290° siedende Phenylsulphid mit Schwefel erhitzt Phenylsulphhydrat und Phenyldisulphid giebt. Letzteres ist ein fester Körper, welcher erst über 350° destillirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 481.)

E. Uhlemann, Ueber *Metachlorphenol.* Darstellung aus Metachloranilin und Ueberführung in Nitrochlorphenol. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1161.)

G. Reinhard, Ueber *Einwirkung von Sulphurylchlorid auf Resorcin u. Aethylenalkohol.* Gleiche Moleküle Sulphurylchlorid und in Aether gelöstes Resorcin wirken energisch auf einander ein, wobei unter Entwickelung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff *Monochlorresorcin* entsteht:

$$C_6H_4(OH)_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + SO_2 + HCl.$$

Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt schwierig. Es besitzt einen brennenden aromatischen Geschmack und fast keinen Geruch, beginnt bei 75° zu sublimiren, schmilzt bei 89° und siedet 255—256°. Seine wässerige Lösung röthet Lackmus schwach. Seine Lösung in Ammoniak ist farblos, wird bald gelb, dann grün, auf Zusatz von Säuren wieder entfärbt und dann schwach röthlich. Beim Schmelzen mit Kali erhielt man nur negative Resultate; ebenso mit Cyankalium. Mit Brom wurde *Monochlordibromresorcin*, $C_6HBr_2Cl(OH)_2$, erhalten und mit Benzoylchlorid entsteht *Benzoësäuremonochlorresorcinäther*, $C_6H_3Cl(OOOC_6H_5)_2$. Wendet man 2 Mol. Sulphurylchlorid auf 1 Mol. Resorcin an, so erhält man das Dichlorresorcin:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2SO_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2 + 2SO_2 + 2HCl.$$

Dieses ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und zerfliesst schon im Aetherdampf. Es krystallisirt gut aus seiner wässerigen Lösung beim Stehen über Schwefelsäure und wurde in zollangen wasserhellen rhombischen Prismen erhalten, welche bald verwitterten und sich roth färbten. Schmelzp. 77°. Siedep. 249°. Die wässerige Lösung röthet Lackmus schwach. Eine ammoniakalische Silberlösung wird davon beim Kochen reducirt. Mit Brom giebt es Monobromdichlorresorcin, $C_6HBrCl_2(OH)_2$, und mit Sulphuryloxychlorid entsteht ein Körper von der empirischen Formel $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9$, welcher als das Anhydrid einer Dichlorresorcinsulphosäure, $\left.\begin{matrix}C_6HCl_2(OH)_2SO_2\\C_6HCl_2(OH)_2SO_2\end{matrix}\right\}O$, anzusehen ist. Aus diesem gewinnt man durch Lösen in kohlensaurem Kali und Versetzen mit Salzsäure die freie Dichlorresorcinsulphosäure, $C_6HCl_2(OH)_2SO_2OH$. Mit Benzoylchlorid endlich giebt das Dichlorresorcin das Dichlorresorcindibenzoat, $C_6H_2Cl_2(C_6H_5COO)_2$. — Unter Anwendung noch grösserer Mengen von Sulphurylchlorid gelang die Darstellung des *Trichlorresorcins:*

$$C_6H_4(OH)_2 + 3SO_2Cl_2 = C_6HCl_3(OH)_2 + 3SO_2 + 3HCl.$$

Dasselbe bildet weisse feine seidenglänzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen; Schmelzp. 83°, der des sublimirten 72°. Die Darstellung dieser Verbindung gelang auch ohne Hülfe von Sulphurylchlorid, und zwar durch directe Einwirkung von Chlor. Versuche, ein höher gechlortes Resorcin zu er-

halten, gaben kein bestimmtes Resultat. Mit Benzoylchlorid giebt das Trichlorresorcin den Benzoësäureäther, $C_6HCl_3(C_6H_5COO)_2$. — Alle halogensubstituirten Resorcine zeigen eine äusserst grosse Beständigkeit gegen Alkalien und eine grosse Unbeständigkeit gegen Oxydationsmittel. Es gelang nicht, 1 Chloratom gegen Hydroxyl, Cyan etc. auszutauschen, ebensowenig wie die Gruppe NO_2 neben Chlor einzuführen. Diese Verbindungen besitzen nur schwach saure Eigenschaften.

Vf. versuchte ferner die Einwirkung des Sulphurylchlorids auf einen zweiatomigen Alkohol der Sumpfgasreihe, auf den Glykol. Der Versuch ergab die Bildung von *Glykolschwefelsäurechlorid* nach der Gleichung:

$$C_2H_4(OH)_2 + SO_2Cl_2 = C_2H_4(OSO_2Cl)OH + HCl.$$

Dieses bildet ein schweres farbloses, an der Luft sich schnell bräunendes Oel, welches sich nicht destilliren lässt, in Aether unzersetzt löslich ist und mit Wasser allmälig in Glykol, Schwefelsäure und Salzsäure zerfällt. Durch Neutralisirung einer erwärmten Lösung von kohlensaurem Kali mit Glykolschwefelsäurechlorid, Eindampfen im Wasserbade unter Zusatz von neuem kohlensauren Kali, Ausziehen des fast trocknen Rückstandes mit heissem Alkohol und Verdunsten des letzteren konnte man nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine klebrige Substanz erhalten, deren Analyse die Formel $C_2H_4(OSO_2OK)OH$ wahrscheinlich macht.

Diese Versuche zeigen, dass eine Analogie zwischen Glykol und Resorcin bezüglich ihres Verhaltens gegen Sulphurylchlorid nicht besteht; sie zeigen aber auch, dass der Aethylenalkohol und der Aethylalkohol, wenn schon in beschränktem Sinne, correspondirende Producte liefern. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 321.)

Pabst und **Girard**, *Einwirkung der Bleikammerkrystalle auf Anilin*. Hierdurch erhielten die Vff. ein Gemenge von Diazoamidobenzol und Diamidoazobenzol. Die Einwirkung desselben Reagens auf Alizarin und auf Fluoresceïn gab die entsprechenden Nitroderivate. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 482.)

O. Hesse, Ueber *Conchininsulphat*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1162.)

Dragendorff, Einige Notizen über *Theobromin*. (Arch. Pharm. [3] **13**. 1.)

F. Schrage, Die *Chinaalkaloide und Sulphocyankalium*. Nach einer im J. 1864 veröffentlichten Arbeit von Stoddart (Jahresb. 1864. 445) eignen sich die durch Sulphocyankalium bewirkten Niederschläge der Chinasalze zur Unterscheidung mittels der Loupe: Chinin soll dünne lange Nadeln, Chinidin runde krystallinische Gruppen, Cinchonin grosse gut geformte Prismen bilden. Mit Untersuchungen ähnlicher Art beschäftigt hat Vf. eine Reihe vergleichender mikroskopischer Prüfungen gemacht, welche bestimmtere Resultate gaben (1874. 55), die er auch heute noch als der Hauptsache nach richtig bezeichnen muss. Eigene Erfahrungen und Mittheilungen Anderer haben ihn überzeugt, dass es für das Verständniss dieser subsidiär sehr brauchbaren Reaction wünschenswerth ist, die Bedingungen ihres Eintretens näher zu präcisiren, und dass es nöthig ist, das Cinchonidin in den Kreis der Beobachtungen aufzunehmen, weil dieses in neuerer Zeit in der Fabrication, im Handel und im Verbrauche eine grössere Bedeutung erhalten hat. Seine Untersuchungen beziehen sich daher auf die vier im Handel vorkommenden Alkaloide: Chinin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin. Bezüglich der Einzelheiten dieser durch mikroskopische Abbildungen erläuterten Arbeit sei auf das Original verwiesen. (Arch. Pharm. [3] **13**. 25.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Müntz, Ueber die *intracellulare Alkoholgährung der Gewächse*. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 543; C.-Bl. 1877. 132.)

B. Peuresch, Beiträge zur Lehre über die *Entstehung des Indicans im Thierkörper*. Die Resultate einer an Kaninchen und Hühnern ausgeführten Experimentalarbeit des Vfs. sind: 1. Die Indicanausscheidung ist bei Kaninchen abhängig von der Nahrung: sie ist sehr gering bei Fütterung mit Hafer, Kartoffeln, Stärke und Zucker und steigert sich auch nicht, wenn man dieser Nahrung die rein dargestellten pflanzlichen Eiweissstoffe (Conglutin, Legumin) in erheblicher Menge zusetzt. Dagegen findet eine ansehnliche Indigoausscheidung statt bei Fütterung mit frischem Gras und noch mehr mit Fleisch. Der Zusatz von Fett zur Nahrung scheint in vielen Fällen die Indigoausscheidung zu befördern. — Stark getrocknetes und pulverisirtes Fleisch liefert wenig oder gar keinen Indigo, dagegen ist die gleichzeitige Einführung von antiseptischen Mitteln (Salicylsäure) ohne Einfluss auf die Indigobildung bei Fütterung mit frischem Fleische. 2. Die Indigoausscheidung wird, wie bei Carnivoren, vermehrt durch Unterbindung des Darmes; dagegen scheint abweichend von den Carnivoren ein Unterschied zwischen der Unterbindung des Dickdarmes und Dünndarmes in Bezug auf die Indicanproduction nicht zu bestehen. 3. Die angegebenen Verhältnisse gelten nur für isolirt in engen Käfigen gehaltene Kaninchen, mehr in Freiheit gehaltene zeigen meistens sehr viel grössere Indigoausscheidung. — Hühner erzeugen bei keiner Nahrung Indigo oder höchstens in minimaler Spur, auch nicht nach Darmunterbindung oder Zufuhr von Indol. Dagegen erscheint unter diesen Bedingungen im Harne ein

Körper, der sich mit Salzsäure intensiv rubinroth färbt. Dieses Fehlen der Indigoausscheidung beruht nicht auf mangelnder Indolbildung, dieses fand sich im Darminhalte vor, sondern auf der Unfähigkeit, Indol in Indican überzuführen. (Med. C.-Bl. **16**. 454.)

H. Kolbe, *Ist anhaltender Genuss kleiner Mengen Salicylsäure der Gesundheit nachtheilig?* Vf. hat zur Entscheidung dieser Frage seit September vorigen Jahres täglich Salicylsäure, in Wasser, Bier und Wein gelöst, genossen, und zwar durchschnittlich Quantitäten von täglich 1 g u. sich dabei eines vortrefflichen Gesundheitszustandes erfreut. Auf Anregung des Arztes wurde der Harn von Zeit zu Zeit auf Eiweiss geprüft, derselbe aber stets frei davon gefunden. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 347.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Durrwell, Ueber das *Vorkommen von Borsäure in den Wässern der salsigen Seen in Algier und in den Ablagerungen früherer Meere.* Die Thatsache dient der neuerlich von Dieulafait aufgestellten Annahme über die Existenz der Borsäure in allen Meeren und über die Bildung der sedimentären Schichten durch Verdampfung früherer Meere als Stütze. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 481.)

G. Tschermak, Ueber die *Glimmergruppe.* 2. Theil. Die Arbeit bezieht sich auf die chemische Zusammensetzung und die Systematik der Glimmer. Aus dem im Laboratorium von E. Ludwig in Wien durchgeführten Analysen ergiebt sich, dass in diesen Mineralen wesentlich drei verschiedene chemische Verbindungen enthalten sind. Die erste hat die Formel $Si_6Al_6H_6O_{24}$ und von dieser leiten sich durch Substitution des Wasserstoffes durch Kalium, Natrium oder Lithium ab: der Muscovit, der Paragonit und zum Theil der Lepidolith. Die zweite Verbindung hat die Formel $Si_6Mg_{12}O_{24}$, sie erscheint fast immer mit der entsprechenden Eisenverbindung gemischt, kommt aber nicht für sich allein vor, sondern bildet mit der ersteren Molekülverbindungen, welche den Biotit, zum Theil auch den Phlogopit darstellen. Die dritte Verbindung, welcher die Formel $Si_{10}H_8O_{34}$ gegeben wurde, kommt nur untergeordnet in den Glimmern vor. Indem sie sich zu der ersten addirt, liefert sie den Phengit, eine Unterabtheilung des Muscovits, und indem sie zugleich ihr fluorhaltiges Derivat mit sich führt, den Lepidolith. In dem Phlogopit erscheinen alle drei Verbindungen vereinigt. — Die Abhandlung giebt ferner die Methode an, nach welcher die Glimmeranalysen zu berechnen sind und schliesst mit einer systematischen Uebersicht, welche sowohl die im ersten Theile der Arbeit enthaltenen Resultate der physikalischen Untersuchungen als auch die chemische Zusammensetzung gleichmässig berücksichtigt. (Wien. Anz. 1878. 119.)

Aug. Aigner, Ueber das *Vorkommen von Schwefelkies im Ischler Salzberge.* (Oestr. Ztschr. **26**. 270.)

7. Analytische Chemie.

Rud. Günsberg, Ueber die *Verbrennung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe des Petroleums im Sauerstoffgase.* (Pol. J. **228**. 454.)

Fr. Haugk, Ueber *Reagentien auf unterschwefligsaures Natron.* Da die Haltbarkeit der photographischen Silberdrucke wesentlich von einem guten Auswässern und der vollständigen Entfernung des unterschwefligsauren Natrons abhängt, so ist der Besitz eines empfindlichen Reagens auf dieses Salz von Werth. Es eignen sich zu gedachtem Zwecke: Eisenchlorid, Rutheniumsesquichlorid, Jodstärke und übermangans. Kali. Das Eisenchlorid ist das unempfindlichste, denn es zeigt nur den 3500. Theil des Salzes an. Das Rutheniumsesquichlorid färbt eine Lösung von 1:4000 rosenroth, eine solche von 1:12000 fleischroth und eine andere von 1:25000 lachsroth. Es ist also ein ziemlich empfindliches Reagens, aber der hohe Preis verhindert seine Anwendbarkeit. Die Jodstärke (dargestellt durch Auflösen von 1 g Arrowroot in 100 Thln. Wasser, Versetzen mit 20 g Jodkalium und 2,5 ccm einer Lösung von 1 g Jod in 25 ccm Alkohol und Verdünnung des Ganzen mit 900 Wasser) wird durch eine Natronsalzlösung von 1:12000 sofort wasserhell ausgebleicht; auch 1:25000 wirkt noch stark bleichend, selbst 1:40000 bleicht noch deutlich. Die Empfindlichkeit dürfte demnach gross genug sein. Seit einigen Jahren ist aber die Jodstärke durch das übermangansaure Kali in den Hintergrund gedrängt und zwar namentlich dadurch, dass auf Anrathen Böttger's die Lösung desselben durch Zusatz von Aetznatron alkalisch gemacht wird. Die geringste Spur von unterschwefligsaurem Natron wandelt sofort die rothe Farbe der Lösung in Grün um. Vermischt man etwa 10 ccm der cochenillerothen Manganatlösung mit dem gleichen Volum einer Hyposulphitlösung von 1:40000, so geht die Farbe augenblicklich in Blaugrün über; bei 1:60000 tritt Veilchenblau, bei 1:100000 Lila und bei noch stärkerer Verdünnung Hellblau auf. Unter Anwendung absolut reiner Materialien lässt sich noch der millionste Theil unterschwefligs. Natrons durch ganz deutliche Farbenveränderung sofort erkennen. Die Lösung des Reagens ist sehr leicht herzustellen und lässt sich in gut

verschlossenen Flaschen lange Zeit aufbewahren. (D. Photogr.-Ztg. 1878. 165; Pol. Notizbl. **33**. 187.)

W. Hesse, Zur *Bestimmung der Kohlensäure in der Luft*. Vf. hat das Pettenkofer'sche Verfahren für diesen Zweck vereinfacht, indem er erheblich kleinere Luftmengen anwendet u. titrirt, ohne das Absetzen des kohlensauren Baryts abzuwarten. Ein Kolben von 500 ccm Inhalt wird mit der zu untersuchenden Luft durch Ansaugen gefüllt, 10 ccm Barytwasser hinzugesetzt, mit einer Kautschukkappe geschlossen, alsdann einige Minuten geschüttelt u. die Kautschukkappe mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel vertauscht. In die eine Oeffnung wird eine Pipette mit verdünnter Oxalsäurelösung (0,28636 g im Liter; 1 ccm = 0,1 mg $C O_2$) eingesetzt u. titrirt, bis die vorher mit Rosolsäure gefärbte Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Vergleichende Bestimmungen mit der ursprünglichen Pettenkofer'schen Methode zeigten die Brauchbarkeit dieser Modification, die sich durch schnelle Ausführbarkeit empfiehlt. (Ztschr. f. Biol. **13**. 395; Med. C.-Bl. **16**. 510.)

Riche, Ueber die *Bestimmung von Mangan, Blei, Kupfer, Zink und Nickel, sowie der Legirungen dieser Metalle*. (Ann. Chim. Phys. [5] **13**. 508.)

8. Technische Chemie.

Rud. Günsberg, *Reinigung magnesiahaltiger Wasser*. Aus des Vfs. Versuchen folgt, dass aus den gewöhnlichen Wässern, welche neben Magnesia auch noch Kalk und Alkalisalze enthalten, durch keines der bis jetzt bekannten Mittel (Kalkhydrat nach Clark, Chlorbarium und Kalk nach de Haen, Soda allein oder in Combination mit Kalkhydrat nach Berenger, Stingl und F. Schulz, Magnesiahydrat nach Bohlig) die Magnesia vollständig für die Kesselsteinbildung mit Sicherheit unschädlich gemacht werden kann; immer wird ein Theil der im Wasser nach der Reinigung zurückgebliebenen Magnesia beim Verdampfen des Wassers im Dampfkessel sich ausscheiden u. so Kesselsteinbildung verursachen können, obwohl dasselbe möglicher Weise blos als Schlamm sich ausscheidet. Ferner folgt, dass von allen bis jetzt bekannten Methoden der Reinigung das Bohlig'sche Magnesiapräparat für magnesiahaltige Wässer noch die besten Resultate geben wird, weil ohne Zusatz desselben ein viel längeres Kochen des Wassers erforderlich wird und dabei auch im Wasser mehr Magnesia gelöst bleibt, welche sich beim Einengen des Wassers im Dampfkessel ausscheidet. Chlorbarium muss wegen der Bildung von Chlormagnesium ganz ausgeschlossen bleiben, und auch die Berenger- u. Stingl'sche Methode wird bei der gewöhnlichen Verfahrensweise, nämlich auf kaltem Wege, ohne Erfolg bleiben. Das beste Resultat, nämlich die vollständige Entfernung des ganzen Magnesia- und Kalkgehaltes des Wassers, also auch ein Weichmachen desselben, wäre nach der Methode von Clark nur dann zu erreichen, wenn nach dem Zusatze der entsprechenden Menge von Kalkhydrat das Wasser aufgekocht würde, wobei alle Magnesia als Hydrat sich ausscheidet; nach dem Absetzen des Wassers wäre zur Entfernung des Kalkes die entsprechende Menge von Soda zuzusetzen u. dann auf die bekannte Art zu verfahren. (Pol. J. **228**. 450.)

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Dextrose mittels alkalischer Kupferlösung,

von

M. Maercker.

Vor Kurzem (S. 218 und 236) hat Soxleth nachgewiesen, dass verschiedene Mengen von Dextrose gegenüber gleichen Mengen von alkalischer Kupferlösung ein sehr verschiedenes Reductionsvermögen besitzen — derart, dass geringere Mengen von Dextrose relativ stärker reduciren als grössere. Soxleth's Angaben über diesen Punkt sind vollkommen richtig, übrigens auch schon von Ulbricht (S. 392) bestätigt. Der von S. auf Grund seiner Untersuchungen gezogene Schluss: „dass eine Zuckerbestimmung mittels alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist". (S. 237) dürfte jedoch in Zweifel zu ziehen sein, wie der Vf. durch die nachstehenden Untersuchungen beweisen will. Dieselben wurden vom Vf. in Gemeinschaft mit Behrend und Morgen im Laboratorium der Versuchsstation Halle ausgeführt.

Verschiedene Mengen von Zucker reduciren allerdings gegenüber derselben

Menge Fehling'scher Lösung verschieden, unter sorgfältiger Einhaltung gleicher Verhältnisse ist aber diese Verschiedenheit so constant, dass die Gewichtsanalyse unter Berücksichtigung derselben zu einer Methode von grosser Genauigkeit wird. Hierbei wird folgendermaassen verfahren: 34,632 g reines schwefelsaures Kupfer einerseits und 63 g Aetznatron mit 173 g Seignettesalz andererseits werden je zu 1 l gelöst u. getrennt aufbewahrt. Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden je 25 ccm davon in einem, mit einer 100 ccm-Marke versehenen Becherglase abgemessen, mit der Zuckerlösung, welche nicht mehr als höchstens 0,12 g Dextrose enthalten darf, versetzt und das Volumen auf 100 ccm ergänzt, um stets in gleicher Concentration zu arbeiten. Das Becherglas senkt man alsdann in ein Wasserbad ein, filtrirt nach 20 Minuten während des Aufenthaltes desselben in siedendem Wasser ab und wäscht endlich den Niederschlag von Kupferoxydul mit 300 ccm siedendem Wasser aus. In einem Platintiegel verbrannt, reducirt man endlich den Niederschlag mittels des Rose'schen Deckels im Wasserstoffstrome bei lebhafter Glühhitze. (Ein Kipp'scher Apparat ist zu diesen periodischen Leistungen vorzüglich geeignet.)

Hierbei war den Versuchsanstellern wohl bekannt:

1. *dass durch das Filter möglicherweise Kupfer zurückgehalten werden konnte.* Soxleth spricht z. B. von 20 mg, welche durch ein Filter zurückgehalten wurden. Die Vf. erhielten jedoch niemals so grosse Mengen; bei Anwendung von verschiedenen Sorten schwedischen Filtrirpapieres erhielten die Vff. z. B. folgende Kupfermengen, als auf 100 ccm Flüssigkeit 25 ccm Seignette-Natron u. die untenstehenden Cubikcentimeter Kupferlösung verwendet wurden.

Kupferlösung	1	2	3	4
5 ccm	0,8	0,8	0,6	0,4 mg Cu.
10 „	1,2	0,4	1,0	1,2 „
15 „	0,4	1,2	1,4	0,8 „
20 „	0,8	1,2	1,0	0,4 „

Es werden also vom Filter kleine Mengen Kupfer zurückgehalten, dieselben sind aber nicht so gross, um die Methode unbrauchbar zu machen.

2. *dass das im Wasserstoffstrome reducirte Kupfer Wasserstoff absorbirt.* Dieser Umstand ist für die Genauigkeit der Methode irrelevant, da er bei der Feststellung des Reductionsäquivalentes verschiedener Zuckermengen, von der die Gewichtsanalyse auszugehen hat, ebenso vorliegt, wie bei der Anwendung der Methode zur eigentlichen Zuckerbestimmung.

Mittels reiner Dextrose stellten die Vff. nun zunächst das Reductionsäquivalent verschiedener Zuckermengen fest und fanden (incl. der vom Filter zurückgehaltenen Kupfermengen) folgende Zahlen (Mittel einer grossen Anzahl von Bestimmungen).

Es reducirten

0,1111 g Dextrose	0,196 g Cu
0,1000 „	0,182 „
0,0667 „	0,130 „

Die vorstehenden Zahlen, in ein Ordinaten- und Abscissen-System eingetragen, bilden eine Curve, deren Lauf nach der Gleichung

$$(y = a + b\,x + c\,x^2)$$
$$196 = a + 111{,}1\;b + 111{,}1.^2 c$$
$$182 = a + 100\;\;b + 100^2 c$$
$$130 = a + 66{,}7\;\;b + 66{,}7^2 c.$$

berechnet, die Constanten

$$a = -19{,}26$$
$$b = +\ 2{,}689$$
$$c = -\ 0{,}006764$$

ergiebt. Hiernach berechnen sich folgende Zahlen:

Milligramm reducirtes Kupfer	=	Milligramm Dextrose
196	=	111,1
194,7	=	110
188,5	=	105
182	=	100
175,1	=	95
167,9	=	90
160,4	=	85
152,5	=	80
144,4	=	75
135,8	=	70
127,0	=	65
117,8	=	60
108,2	=	55
98,3	=	50.

Durch Interpolation kann man mit Leichtigkeit die Zwischenglieder dieser Reihe, wie sie in den gewogenen Kupfermengen bei der Analyse ermittelt wurden, finden. Die Verff. haben es für bequem gefunden, die vorstehenden Werthe in „Millimeterpapier" einzutragen, durch Linien zu verbinden und das Resultat der Analyse direct von der so construirten Curve abzulesen.

Die Genauigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmungen wird durch folgende Controlebestimmungen dargethan:

Angewandte Dextrose mg	Reducirtes Kupfer mg	Danach berechnete Dextrose mg	Differenz mg
50	100,0	50,85	+ 0,85
65	126,5	64,83	— 0,17
75	144,0	74,80	— 0,20
100	182,0	100,0	— 0,10
100	181,5	99,65	— 0,35
100	182,5	100,35	+ 0,35
111,1	197,0	111,9	+ 0,80
111,1	195,8	111,0	— 0,10

u. s. w.

Hiernach möchten die Vff. die gewichtsanalytische Methode der Zuckerbestimmung für eine Methode von grosser Genauigkeit erklären.

Einige Controlebestimmungen wurden noch mit Stärkemehl ausgeführt, welche nach Sachsse, etwa 2,5 g mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure im Wasserbade (eine vorzügliche Methode) invertirt, folgende Zahlen ergaben. Das Stärkemehl enthielt 78,92 p. c. trockene und aschefreie Stärke.

2,5035 g bester Stärke, nach dem Invertiren auf 1 l aufgefüllt, davon reducirten:

25 ccm = 0,1080 g Cu = 0,0549 g Dextrose = 0,04941 g Stärke = 78,9 p. c.
50 ccm = 0,1940 „ = 0,1095 „ = 0,09855 „ = 78,8 „

2,7510 g Stärke à 500 ccm, davon reducirten:

15 ccm	= 0,1399 g	Cu	= 0,0724 g	Dextrose	= 0,06516 g	Stärke	= 78,94 p. c.
20 ccm	= 0,1783	„	= 0,0916	„	= 0,08694	„	= 79,00 „
23 ccm	= 0,1959	„	= 0,1110	„	= 0,0999	„	= 78,95 „

Da eine Milligramm-Differenz in der Kupferbestimmung bereits einen Fehler von $^1/_2$ p. c. ausmacht, so darf man gewiss die gewichtsanalytische Bestimmung für sehr brauchbar erklären.

Den Verfassern liegt es durchaus fern, der Titrirmethode zu nahe treten zu wollen; handelt es sich aber um die Ausführung von zahlreichen Bestimmungen hintereinander, so möchten sie unbedingt der Gewichtsanalyse der auf einer das Auge ermüdenden Farbenreaction beruhenden Titrirmethode den Vorzug geben. Dazu kommt, dass die Titrirmethode zwar in reinen Zuckerlösungen sehr genaue Resultate giebt, jedoch in Lösungen, welche auch nur schwach gefärbt sind, sehr an Genauigkeit einbüsst, während die Gewichtsanalyse hierdurch nicht berührt wird.

Kleine Mittheilungen.

Wirkung des Sauerstoffes auf die Gewebselemente, von P. Bert. Der Sauerstoff übt nach den Untersuchungen des Vfs. eine giftige Wirkung auf die lebenden Organismen, wenn seine Spannung in der Atmosphäre eine sehr grosse ist; und zwar beginnt bei den in der Luft lebenden Wirbelthieren die schädliche Wirkung des Sauerstoffes, wenn seine Spannung 5 oder 6 Atmosphären entspricht. Die Analyse der im Arterienblute enthaltenen Gase ergab nun, dass bei dieser Spannung der Farbstoff der Blutkörperchen mit Sauerstoff gesättigt ist, und dieses Gas in die Blutflüssigkeit in Lösung zu gehen beginnt. Wenn der Aufenthalt unter dem gesteigerten Sauerstoffdrucke lange anhält, was nothwendig ist, damit die schädliche Wirkung in Erscheinung trete, so muss die Lösung des Sauerstoffes in den Geweben allgemein werden, und nun erscheint die Abnahme der Oxydationsprocesse mit Sinken der Körpertemperatur. Beim normalen Verhalten ist das Hämoglobin niemals mit Sauerstoff, zu dem es eine sehr grosse Verwandtschaft hat, gesättigt, und es ist keine Spur von Sauerstoff im Zustande einfacher Lösung in der Blutflüssigkeit oder in den Geweben. Diese müssen, um sich mit dem nöthigen Sauerstoffe zu versehen, die Verbindung des Oxyhämoglobin zerlegen; sie ernähren sich also in derselben Weise, wie z. B. das Buttersäureferment. Wenn man aber künstlich ihre Substanz mit gelöstem chemisch freien Sauerstoff durchdringt, so können sie nicht auf Kosten desselben leben und werden wegen seiner Gegenwart unfähig, ihn der sauerstoffhaltigen Substanz zu entlehnen, die denselben vorher geliefert, kurz die Gewebselemente sind Aërobia. Und diese Eigenschaft muss auch selbst auf die Blutkörperchen bezogen werden, obwohl sie in der Berührung mit der Luft leben und im höchsten Grade wahre Aërobia zu sein scheinen; sie gehen nämlich zu Grunde wie die übrigen anatomischen Elemente, wenn sie, nachdem der nach Sauerstoff hungrige Farbstoff, der sie durchdringt, gesättigt worden, durch das gelöste Gas angegriffen werden. (C. r. 86. 546; Naturf. 11. 216.)

Malachitgrün. Im Vereine z. Beförderg. d. Gewerbfleisses in Preussen machte Martius auf einen neuen grünen Farbstoff aufmerksam, welcher seiner hervorragenden Eigenschaften wegen eine bedeutende industrielle Wichtigkeit erlangen dürfte. Derselbe wird seit Kurzem unter dem Namen „Malachitgrün" von der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Rummelsburg bei Berlin in den Handel gebracht. Der einzige grüne Anilinfarbstoff, welcher ein allgemeines Industrieproduct geworden, ist zur Zeit das sog. Methylgrün, welches auf indirectem Wege aus Hofmann's Violet oder dem sog. Methylviolet durch Einwirkung von Jodmethyl resp. Chlormethyl gewonnen wird. Im Laufe des vorigen Jahres nun fand O. Doebner in Berlin einen neuen grünen Farbstoff, der sich bei der directen Wechselwirkung von Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, und Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, bei Gegenwart von Metallchloriden bildet und welcher der Repräsentant einer ganzen Reihe analog constituirter Farbstoffe ist. Die Darstellung dieses Farbstoffes im grossen Maassstabe wurde mit gutem Erfolge von der Actiengesellschaft für Anilinfabrication übernommen und durch Patente in den meisten Ländern geschützt. Das „Malachitgrün" zeichnet sich vor dem Methylgrün durch eine Reihe bemerkenswerther Vorzüge aus. Zunächst kann es zu einem erheblich billigeren Preise hergestellt werden als dieses. Es zeigt ferner gegenüber dem Methylgrün den Vorzug grösserer Echtheit und Beständigkeit gegen hohe Temperatur, gegen Seifen und Säuren. Während das Methylgrün beim Erhitzen auf 100° unter Uebergang in Violet sich zersetzt, verträgt das neue Grün eine hohe Temperatur ohne Veränderung. Es kann kochend ausgefärbt werden, verträgt ein schwach

saures Bad und erlaubt somit die Anwendung von Pikrinsäure und anderen Farbstoffen von säureähnlichem Charakter. Im Uebrigen wird das Malachitgrün in der Seiden-, Wollen- und Baumwollenfärberei genau in derselben Weise verwendet, wie das Methylgrün. Bemerkenswerth ist, dass die dunkleren Nüancen sich besonders durch kräftiges reines Grün auszeichnen, während die dunkleren Töne des Methylgrün stark ins Blau übergehen. (D. Ind.-Z. 19. 237.)

Berichtigung in Bezug auf die Abhandlung: Ueber die Geschwindigkeit der Moleküle, von Fr. Wächter (S. 345). Verleitet durch eine, wie er später erkannte, unrichtige Angabe legte der Verf. der Berechnung der Geschwindigkeit der Wasserdampfmoleküle bei 100°C. die Zahl 0,91674 als die spec. Wärme des Eises zu Grunde, welche Bestimmung angeblich von Bunsen herrühren sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die richtige Zahl ist 0,533 und es folgt daraus für die Geschwindigkeit der Wasserdampfmoleküle bei 100°C. die Zahl 605 m. Es ist also demnach die nach der Clausius'schen Bestimmung berechnete Zahl 626,94 m nicht zu vergleichen mit 640 m, sondern mit 605 m. Die übrigen in der genannten Abhandlung vorkommenden Zahlen werden dadurch nicht beeinflusst.

Um möglichen Missverständnissen vorzubeugen, fügt Vf. gleichzeitig folgende Ergänzungen hinzu:

1. Clausius berechnete die Geschwindigkeit der Wasserstoffgasmoleküle bei 0° zu 1844 m per Secunde. Diese Zahl als Basis angenommen können die Wasserstoffmoleküle, nach der Ansicht des Vf's., bei 100° keine grössere Geschwindigkeit erlangen, als diejenige, welche man ihnen mittheilte, indem man das Gas von 0° auf 100° erwärmte. Dazu sind aber bei einem Kilo 340,9 Cal. oder 144542 km erforderlich. Die Geschwindigkeit kann daher bei 100° nicht grösser sein, als dem Zuwachse der lebendigen Kraft um 144542 km entsprechend, nämlich 1881 m und nicht 2153 m, wie aus der Clausius'schen Formel folgt. Vf. hält demnach die Clausius'sche Zahl 1844 m bei 0°, für 100°C. und jede andere Temperatur aber die aus der spec. Wärme sich ergebenden Geschwindigkeiten als übereinstimmend mit dem Ergebnisse der empirisch gefundenen wahren Wärmecapacität.

2. Unter „wahrer Wärmecapacität" versteht Vf. die gesammte, von —273° an gerechnete Quantität Wärme oder Bewegung, welche in einem Körper enthalten ist. Als „Geschwindigkeit der Moleküle" ist stets diejenige bezeichnet, welche dieser wahren Wärmecapacität (mu^2) entspricht. (Ann. Chem. 192. 256.)

Ueber Kuhmilch: Veränderung derselben beim Kochen, Verhalten zu Säuren und Lab vor und nach dem Kochen, Quantitätsveränderung während der Lactationsperiode, von Schreiner. Wie allgemein bekannt, zeigt gekochte Milch einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack. Die Ursache dieses eigenthümlichen Geruches und Geschmackes ist bedingt durch Schwefelwasserstoff, der sich thatsächlich sehr leicht nachweisen lässt. Wird Milch in einem Kochkolben am Rückflusskühler gekocht, so entweicht Schwefelwasserstoff, welcher Bleipapier am offenen Ende des Kühlers zunächst braun, dann schwarz färbt. Nach dem Ausgiessen der gekochten Milch bleibt noch so viel Schwefelwasserstoff in dem Kolben, dass Geruch und Bleipapier mit Leichtigkeit die Anwesenheit desselben constatiren lassen.

In der gekochten Milch tritt nun die spontane Gerinnung bei gleichen Verhältnissen der Aufbewahrung erheblich später ein als in der nämlichen Milch, die in einer anderen Probe ungekocht zur Aufstellung kam. Dagegen gerinnt nach des Vf's. Untersuchungen auf Zusatz von Säuren gerade umgekehrt die gekochte Milch leichter. Es lässt sich die Säuremenge, z.B. die Schwefelsäure, welche nothwendig ist, um eine sofortige deutlich sichtbare Gerinnung der Milch zu veranlassen, leicht u. nach einiger Uebung mit grosser Genauigkeit bestimmen, wenn man 10 ccm Milch mit 25 ccm destillirtem Wasser verdünnt und zu dieser verdünnten Milch unter Umschütteln in einem Kölbchen tropfenweise von einer Schwefelsäure zufliessen lässt, welche in 1 l 1—2 g SO_3 enthält. Bei diesem Verfahren beginnt in ein und derselben Milch eine deutlich sichtbare Gerinnung immer nur auf Zusatz einer ganz bestimmten scharf begrenzten Menge der erwähnten verdünnten Schwefelsäure. Mit dieser Methode hat der Vf. gefunden, dass frische Milch nach dem Kochen durchschnittlich 10 bis 12 p. c. weniger Schwefelsäure braucht, um deutlich zu gerinnen, als vor dem Kochen.

Auch in ihrem Verhalten gegen Lab wird die Milch durch das Kochen verändert. Bei mehreren Versuchen, die Vf. in dieser Richtung mit der Milch verschiedener Thiere anstellte, fand er, dass selbst das zehnfache der Labmenge, welche die ungekochte Milch zur Käsung brachte, nicht ausreichte, um selbst in der zehnfachen Zeit eine andere gekochte Probe derselben Milch bei gleicher Temperatur (35°C.) zur Gerinnung zu bringen. Die Säuremengen und Labquantitäten, welche nothwendig sind, ein bestimmtes Volumen frischer Milch zur Gerinnung zu bringen, fand man genau abhängig von der Qualität, resp. vom Trockensubstanzgehalte der Milch. So verlangt z.B. bei gleicher Fütterung die Milch von Friesländer Kühen erheblich weniger Säurezusatz, um zu gerinnen, als die Milch von Simmenthaler Kühen, übereinstimmend mit der gleichfalls beobachteten Thatsache, dass auch die spontane Gerinnung bei gleicher Art der Aufstellung in der Milch der Friesländer Thiere früher eintritt, als in der Milch der Simmenthaler Thiere. Bei der Behandlung frischer Milch mit gleichen Labmengen trat bei gleicher Temperatur die Käsung um so rascher ein, je geringer der Trockensubstanzgehalt der Milch gewesen.

Das Säurequantum, welches nothwendig ist, gleiche Volumina der Milch von ein u. demselben Thiere zum Gerinnen zu bringen, nimmt in der Zeit vom letzten Kalben bis zum nächsten Trocken-

stehen nach und nach zu, ganz entsprechend einer gleichzeitig zu constatirenden Zunahme des Trockensubstanzgehaltes der Milch während der Lactationsperiode. Bei Friesländer Thieren fand Verf ein Steigen der Trockensubstanz in der Milch während der Lactationsperiode durchschnittlich von 11 p. c. bis auf 13 p. c., in der Milch von Simmenthaler Kühen ein Steigen der Trockensubstanz während der Lactationsperiode durchschnittlich von 12 bis auf 16 p. c. und darüber. Die Trockensubstanzgehalte und deren Veränderungen während der Lactationsperiode in der Milch von Kreuzungsproducten (Simmenthaler Bullen und Friesländer Kuh) sind der Vererbung entsprechend bald mehr die der Milch von Simmenthaler, bald mehr die der Milch von Friesländer Thieren. (Naturf.-Vers. zu München 1877. 218.)

Noch ein Wort über Phenoldicarbonsäuren und Oxytrimesinsäure, von H. Ost. Aus Phenol und Kohlensäure sind nach Kolbe's Verfahren bis jetzt nur Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure, eine Phenoldicarbonsäure und eine dreibasische Säure, die Oxytrimesinsäure, dargestellt worden (1877. 483). Ganz dieselben Säuren entstehen nach C. L. Reimer's Verfahren durch Einführung von Formyl in Phenol und Oxydation der hierbei sich bildenden formylirten Verbindungen; ausser den genannten aber noch eine zweite (β-)Phenoldicarbonsäure, welche Vf. bei seinen Versuchen bis jetzt nicht aufgefunden hat (1877. 758; 1878. 436). Da beide Reactionen sonst analog verlaufen, so lag es nahe, die Bildung dieser β-Phenoldicarbonsäure auch bei der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolnatron zu vermuthen. C. L. Reimer stellt nun die Behauptung auf, die von dem Vf. als Oxytrimesinsäure beschriebene Verbindung sei ein Gemenge von reiner Oxytrimesinsäure mit etwas β-Phenoldicarbonsäure; reine Oxytrimesinsäure, welche Reimer aus beiden zweibasischen Säuren durch Behandeln mit Chloroform etc. dargestellt hat (allerdings nur in sehr geringer Menge, so dass er dieselbe nicht einmal hat analysiren können), gebe mit Eisenchlorid keine Färbung, und es verdanke seine Oxytrimesinsäure die rothe Eisenreaction ihrem Gehalte an β-Phenoldicarbonsäure. Obgleich Vf. die Reinheit der von ihm beschriebenen Oxytrimesinsäure durch die eingehende Untersuchung und die vielen mitgetheilten Analysen für hinlänglich bewiesen hält, so hat er doch noch einige Versuche in der Absicht angestellt, um eventuell die β-Phenoldicarbonsäure unter den Producten der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolnatron aufzufinden.

Die β-Phenoldicarbonsäure bildet, wie die Oxytrimesinsäure, ein unlösliches neutrales Barytsalz; da sich bei dem Reinigungsverfahren des Vfs. die Oxytrimesinsäure zunächst stets als Barytsalz abscheidet, so muss hierbei die β-Phenoldicarbonsäure, wenn sie vorhanden ist, mit ausfallen. Im Uebrigen sind die beiden Säuren aber sehr verschieden. Die Oxytrimesinsäure ist in Wasser viel leichter löslich, als β-Phenoldicarbonsäure, und krystallisirt aus der reinen wässerigen Lösung sehr langsam aus; in Chloroform ist Oxytrimesinsäure schlechterdings unlöslich, während β-Phenoldicarbonsäure sich etwas löst; jene bildet ein sehr schwer lösliches, diese ein leicht lösliches neutrales Magnesiumsalz (Reimer und Tiemann) u. s. f. Vf. hat sich nun zunächst überzeugt, dass selbst kleine Mengen β-Phenoldicarbonsäure sowohl mittels Chloroform, wie mit Magnesialösung neben Oxytrimesinsäure nachgewiesen und von ihr getrennt werden können. Versetzt man z. B. ein Gemenge, welches etwa 5 p. c. der letzteren Säure enthält, in neutraler Lösung mit schwefelsaurer Magnesia, so scheidet sich fast alle Oxytrimesinsäure als Magnesiumsalz in Nadeln aus; aus dem Filtrat gewinnt man auf Zusatz von Salzsäure die β-Phenoldicarbonsäure, die sich von kleinen Mengen Oxytrimesinsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht trennen lässt. Ebenfalls kann aus demselben trockenen Gemenge mit viel heissem Chloroform β-Phenoldicarbonsäure leicht ausgezogen werden.

Mit diesen Erfahrungen hat Vf. nun seine früheren Versuche wiederholt, aber weder aus Phenolnatron, obgleich er mehrere Male beträchtliche Mengen davon in Arbeit nahm, noch aus Phenolnatronkali, welches die α-Phenoldicarbonsäure in besonders reichlicher Menge liefert, die β-Phenoldicarbonsäure erhalten. Auch einige Proben Oxytrimesinsäure, welche von früheren Versuchen herrührten, enthielten keine fremde Substanz beigemengt. Nur einmal glaubt er eine kleine Menge der gesuchten Verbindung in Händen gehabt zu haben. Bei der Reinigung von ca. $^1/_2$ Pfd. roher, mittels Baryt gefällter Oxytrimesinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol fanden sich in den letzten Mutterlaugen Spuren einer Säure, die in ihrem Verhalten mit dem der β-Phenoldicarbonsäure übereinstimmte; es war aber so wenig, dass Vf. keine Analyse davon machen konnte.

Es sei noch daran erinnert, dass auch Kupferberg (1878. 263) bei der Einwirkung von Kohlensäure auf paraoxybenzoësaures Natron, welches zuerst partiell in salicylsaures Natron übergeht, eine zweite Phenoldicarbonsäure nicht aufgefunden hat; auch hier sind von mehrbasischen Säuren nur α-Phenoldicarbonsäure und Oxytrimesinsäure nachgewiesen. Obgleich demnach eine Reinigung der Oxytrimesinsäure durch Fällung mit Magnesialösung wegen eines Gehaltes an β-Phenoldicarbonsäure nicht nöthig ist, so empfiehlt sich diese Methode dennoch, um die Oxytrimesinsäure von den braunen Farbstoffen zu befreien, die dem aus Phenolnatron dargestellten Producte hartnäckig anhaften. Man fällt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak zuerst mit Chlorbarium und die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure, gleichfalls in neutraler Lösung, mit schwefelsaurer Magnesia; das Magnesiasalz giebt dann sogleich eine fast farblose Oxytrimesinsäure.

Dass des Vfs. Oxytrimesinsäure überhaupt eine einheitliche Substanz ist, geht noch aus folgendem Versuche hervor. Eine grössere Menge der reinen Säure wurde in das sehr charakteristische saure Kalksalz übergeführt, welches sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen in schönen Nadeln ab-

scheidet. Dieses Salz wurde abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und das zuerst und zuletzt Auskrystallisirende entfernt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhielt man eine Säure, die mit der ursprünglichen vollkommen identisch ist, welche dasselbe saure Kalksalz liefert, aus Wasser in zwei ganz verschiedenen Krystallformen (mit 1 oder 2 Mol. Wasser) krystallisirt und mit Eisenoxydsalzen dieselbe Rothfärbung giebt. Zu dem nämlichen Resultate gelangte man durch wiederholte Fällung mit schwefelsaurer Magnesia.

Reimer behauptet, aus den Phenoldicarbonsäuren mittels Chloroform etc. eine Oxytrimesinsäure erhalten zu haben, welche Eisenoxydsalze nicht färbt; Vf. hat nach Reimer's mühsamem Verfahren und genau nach dessen Angaben aus α-Phenoldicarbonsäure Oxytrimesinsäure dargestellt, die sich von der seinigen in keinem Punkte unterscheidet; sie giebt dieselbe Eisenreaction und auch, wie diese, eine sehr schwache blaue Fluorescenz in stark verdünnter wässeriger Lösung. Ob diese Fluorescenz übrigens, die nur bei aufmerksamer Beobachtung wahrgenommen wird, der Oxytrimesinsäure wesentlich zukommt, soll dahingestellt sein.

Die Eisenreactionen der Oxytrimesinsäure und der β-Phenoldicarbonsäure (von Reimer und Tiemann) sind von derselben Nüance (blutroth) und nahezu von gleicher Stärke; vielleicht ist die der Oxytrimesinsäure ein wenig schwächer. Diejenige der α-Phenoldicarbonsäure ist bedeutend intensiver als beide, und zeigt einen deutlichen Stich ins Violette. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 282.)

Zur Theorie des Stahles, von W. M. Williams. Ein Material, welches den höchsten erreichbaren Härtegrad anzunehmen im Stande ist, dem mit Leichtigkeit jede beliebige Form u. Grösse beigebracht werden kann und welches sich selbst ritzt, ist im Dienste der Menschheit von unschätzbarer Wichtigkeit. Ein solches Material besitzen wir im Stahle. Die auffälligste Eigenschaft dieses Fabrikates ist indessen diejenige, dass es sich „tempern" lässt, d. h. dass man den Stahl je nach dem Temperaturgrade, dem es ausgesetzt wird, und je nach der Länge der Zeit, die man ihm zur Abkühlung gewährt, jeden beliebigen Grad von Härte oder Weichheit geben kann.

Man weiss, dass Stahl der Hauptsache nach eine Verbindung von Eisen mit ungefähr 1 p. c. Kohlenstoff ist, und ersieht sowohl aus seinen äusseren als aus seinen inneren Eigenschaften, dass diese Verbindung weder eine rein chemische, noch eine rein mechanische sein kann. Ersterer Fall ist schon dadurch ausgeschlossen, dass man im Stahle alle möglichen Kohlenstoffverhältnisse zwischen $^1/_4$ und 3 p. c. findet; der Annahme einer rein mechanischen Mischung steht die Fähigkeit des Härtens entgegen, welche weder dem Eisen noch dem Kohlenstoffe an und für sich eigen ist. Hieraus folgt ganz von selbst, dass man versucht wird, den Stahl als eine Verbindung von metallischem Eisen mit Kohleneisen anzusehen, welche in jedem beliebigen Verhältnisse vor sich gehen kann. Dieses Kohleneisen ist eine chemische Verbindung von feststehender Zusammensetzung, welche durch die Formel Fe_4C ausgedrückt wird. Dass diese Verbindung existirt und in unseren besten Spiegeleisensorten sogar allein auftritt, ist durch unsere berühmtesten Metallurgen sattsam erwiesen. Nach der Berechnung enthält dieselbe 5,36 p. c. Kohlenstoff. Dem Vf. wurde häufig Gelegenheit geboten, die verschiedensten Spiegeleisensorten zu analysiren, und er fand dabei stets, dass die im Spiegeleisen vorkommenden dünnen, hochkantigen Lamellen, welche den höchsten Grad von Krystallisation zeigen, fast genau nach der Formel Fe_4C zusammengesetzt sind. Unter Anwendung der Annahme, dass Stahl lediglich ein Gemisch dieser Verbindung mit Eisen ist, wird die Erklärung der Härtbarkeit des ersteren ausserordentlich erleichtert. Man weiss, dass Eisen um so leichter schmelzbar ist, je mehr Kohlenstoff es enthält. An der Grenze der Schwerschmelzbarkeit steht in dieser Beziehung das reinste Stabeisen und ihm gegenüber das hochgekohlte Spiegeleisen. Noch leichtflüssiger als letzteres ist nach dieser Theorie die Verbindung Fe_4C. Es steht nun aber der Annahme nichts entgegen, dass das schwer schmelzbare Schmiedeeisen, bis zu einem gewissen Grade, in einem Bade von geschmolzenem Fe_4C löslich ist. Die neuere Darstellung von homogenem Stahl führt uns direct zu dieser Anschauung, insofern derselbe dadurch erzeugt wird, dass man Abfälle von Schmiedeeisen in einem Bade von geschmolzenem Spiegeleisen löst.

Die bis heute noch nicht ganz aufgeklärte Theorie der Cementstahlfabrication, deren hier besondere Erwähnung geschieht, weil sie von der Herstellung des Stahles im Allgemeinen wesentlich abweicht, findet ihr Analogon in vielen Fabricationszweigen, wo die Oberfläche eines schwerer schmelzbaren Metalles mit flüssigem, leichter schmelzbarem bis zu einer gewissen Tiefe durchdrungen wird. So geschieht es bei der Galvanisirung des Eisens, bei der Verzinnung des Kupfers, bei der Amalgamation der verschiedenen Metalle mit Quecksilber etc. Nimmt man nun an, dass beim Einpacken von Schmiedeeisen in kohlehaltigen Substanzen und darauf folgendem Glühen sich zunächst an der Oberfläche Fe_4C in mindestens teigigem Zustande bildet, welches in dem Maasse, wie es entsteht, von dem festen rothglühenden Eisen absorbirt wird, so ist damit die Darstellung des Cementstahles erklärt.

Man weiss, dass in jedem Körper ein geringerer oder grösserer Grad von Molecularanziehung vorhanden ist, welcher sich bei festen Körpern bis zur Sprödigkeit steigern kann. Wenn nun auch Schmiedeeisen in geschmolzenem Fe_4C löslich ist, so wird doch bei abnehmender Temperatur ein Zeitpunkt eintreten, bei welchem ersteres erstarrt, während letzteres sich noch in halb flüssigem oder plastischem Zustande befindet. Da nun Flüssigkeiten sich während der Abkühlung stärker zusammenziehen als feste Substanzen, so muss eine so heterogene Masse, wie Schmiedeeisen und Fe_4C, unter gleichen Umständen eine heftige Molecularanziehung erzeugen, durch den Widerstand, welchen

das erstarrte Eisen der grösseren Zusammenziehung des halbflüssigen Kohleneisens entgegensetzt. Und hierin ist die Erklärung für das Härten des Stahles gegeben.

Flüssige Substanzen ziehen sich bei einer Temperaturverminderung nicht nur stärker zusammen als feste, sondern es findet auch ein gewisses Verhältniss zwischen der Ausdehnung und Zusammenziehung der festen Substanzen selbst statt. Im Allgemeinen haben leichtflüssige Körper einen grösseren Ausdehnungscoëfficienten als schwer schmelzbare. So dehnt sich Stahl stärker aus als Schmiedeeisen u. Gusseisen mehr als Stahl, unter den Roheisensorten aber Spiegeleisen am stärksten. Es ist nun leicht begreiflich, dass bei langsamer Abkühlung einer Mischung von Schmiedeeisen mit Fe_4C das erstere während der Zusammenziehung durch letzteres allmälig in solche Formen und Dimensionen zusammengequetscht oder ausgezogen wird, welche seinen Molecularverhältnissen besser entsprechen, als wenn die Abkühlung plötzlich erfolgt, und so erhält man die Erklärung von der Eigenschaft des Stahles, bei langsamer Abkühlung weich zu werden. Nach obiger Auseinandersetzung muss gehärteter Stahl ein geringeres spec. Gew. haben als ungehärteter, was wir auch überall bestätigt finden. GMELIN giebt das spec. Gewicht von gehärtetem Gussstahl zu 7,6578 an und von nicht gehärtetem 7,9288; ebenso ist es bekannt, dass weicher Stahldraht noch durch ein Loch gesteckt werden kann, welches er nach dem Härten nicht mehr zu passiren im Stande ist.

Wenn die Theorie der Molecularanziehung des Stahles richtig ist, so müssen ähnliche Anziehungskräfte auch bei anderen Metallmischungen wirksam sein, und in der That ist dies so allgemein der Fall, dass man es als ein physikalisches Gesetz aufstellen darf: Wenn zwei Metalle von verschiedener Schmelzbarkeit mit einander vermischt werden, so ist der Härtegrad der Legirung grösser, als die mittlere Härte beider Mischungstheile, gewöhnlich sogar grösser als derjenige des härteren von beiden. Dies finden wir in der Praxis beim Spiegelmetall, Kanonenmetall, Glockenmetall, bei der Bronze und anderen Verbindungen von Kupfer mit Zinn und Zink etc.

Noch bessere Analogien bietet die Verbindung des Eisens mit anderen Metalloiden. Schwefel und Eisen bilden verschiedene chemische Verbindungen, unter denen uns namentlich das Einfachschwefeleisen durch seine Eigenschaft, das Eisen rothbrüchig zu machen, bekannt ist. Phosphor verbindet sich mit dem Eisen in allen Verhältnissen und liefert ein sehr hartes, leichtschmelziges Product, so dass man lange Zeit geglaubt hat, durch Verschmelzung beider Körper Stahl erzeugen zu können, doch ist dasselbe so brüchig, dass es den Stössen und Erschütterungen, welchen Werkzeuge ausgesetzt zu sein pflegen, nicht widersteht. Die Eigenschaften, welche Silicium dem Eisen verleiht, sind den durch Kohlenstoff bewirkten so ähnlich, dass man sogar zeitweise Siliciumstahl erzeugt und zu Werkzeugen verarbeitet hat. Derselbe enthält ebenso viel Silicium als Kohlenstoff.

Sehr grosse Aehnlichkeit mit den Eigenschaften des Stahles und der übrigen eben beschriebenen Verbindungen zeigt das Glas; letzteres besteht bekanntlich aus verschiedenen Alkalien, Erden, Metallen und Kieselsäure, je nach dem Zwecke, welchem es dient, und die verschiedenen Grade der Schmelzbarkeit seiner Bestandtheile bedingen die Eigenschaft, dass es je nach der Behandlung hart oder weich erscheint. Jedenfalls trägt die Eigenschaft sowohl des Stahles als des Glases beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand ein Stadium der Plasticität zu durchlaufen, dazu bei, diese Eigenthümlichkeit zu erzeugen. Wenn der leichter schmelzbare Stoff plötzlich aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, wie dies mit den Schwefel- und Phosphorverbindungen des Eisens der Fall ist, so kann die Molecularanziehung oder Brüchigkeit durch allmälige Abkühlung nicht gemässigt werden. (Metall. Review 1877. 197; Pol. J. **228.** 543.)

Bromwasserstoffsaure Alkaloide, nach CH. BULLOCK. Vf. stellt die bromwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Chinin, Morphin und Strychnin in der Weise dar, dass er die mässig concentrirten alkoholischen Lösungen der Sulphate obiger Alkaloide mit einer starken Bromkaliumlösung in der berechneten Menge versetzt, von dem sich ausscheidenden schwefelsauren Kali abfiltrirt und die Lösungen zur Krystallisation verdunstet. Sie alle krystallisiren in Nadeln, welche in Wasser schwer, in verdünntem Weingeiste leicht löslich sind. (Arch. Pharm. [3] **12.** 83.)

Darstellung reinen, namentlich eisen- und kohlenstofffreien Zinkes, von R. D. BOHANNON. Ein solches braucht man zur Reduction der Eisenoxydsalze behufs der Titrirung mit Chamäleon. Man bereitet es folgendermaassen. Käufliches Zink wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, zur Oxydation des Eisens mit Salpetersäure gekocht, dann das Eisenoxyd durch Ammoniak ausgefällt, so dass noch etwas Zink mit niederfällt. Nach 24 Stdn. wird filtrirt, das Filtrat zur Trockne gedampft, das Chlorzink geschmolzen und mit Kochsalz gemischt in einem Thontiegel durch Natrium reducirt. (Chem. N. **34.** 190; Z. anal. Chem. **17.** 205.)

Darstellung von Bromal, nach GUYOT. Eine Mischung von Bromkalium, bromsaurem Kalium und der genügenden Menge Alkohol wird in einen mit Rückflusskühler verbundenen Ballon gebracht, welcher so eingerichtet ist, dass man durch ein Sicherheitsrohr Schwefelsäure nachgiessen kann. Sobald dies geschehen, färbt sich die Flüssigkeit durch frei werdendes Brom (aus Bromwasserstoff und Bromsäure) roth. Diese Färbung aber verschwindet bald, wenn man im Wasserbade erwärmt. Man setzt neue Mengen Schwefelsäure hinzu etc. Hierbei entstehen eine Reihe von Producten, unter welchen Essigäther, Bromäther, Wasser und ein bromirter Aldehyd ist, welcher zwischen dem gewöhnlichen Aldehyd und dem Bromal steht. (Arch. Pharm. [3] **12.** 458.)

Ueber die Härtung des Glases. Besprechung der Methoden von ROYER DE LA BASTIE, PIEPER, SIEMENS und von BOISTEL und LÉGER; ferner über die Eigenschaften des Hartglases, die Theorie der Glashärtung und die Verwendbarkeit des Hartglases. (Pol. J. **229**. 57.)

Technische Notizen.

Darstellung von Manganlegirungen, nach E. W. L. BIERMANN. Bekanntlich wird durch Anwendung des Mangans als Zusatz zu Broncen, Messing, Weiss- und Rothkupfer etc. eine günstige Wirkung erzielt. Alles im Handel vorkommende Rothkupfer, sowie alle Broncen enthalten mehr oder weniger Oxyd, wodurch die Eigenschaften dieser Legirungen beeinträchtigt, nämlich die Zähigkeit und Hämmerbarkeit erheblich vermindert werden. Die Beseitigung einer solchen Oxydbeimengung wird durch Substanzen erzielt, welche eine grössere Affinität zum Sauerstoffe haben als das Kupfer, z. B. durch Zusatz von Phosphor bei der Darstellung von Phosphorbronce. Das Manganmetall agirt aber nach dem Vf. weit energischer, weil es sich bei der Schmelztemperatur nicht wie der Phosphor verflüchtigt. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich eine Kupfermanganlegirung, *Cupromangan*, welche Verf. nach einem von ihm aufgefundenen Verfahren völlig eisenfrei herstellt. Dieselbe hat die Zusammensetzung 70,50 Kupfer, 25,00 Mangan und 0,50 Kohle. Es genügt davon ein Zusatz von höchstens 2½ p. c. Das Verfahren ist sehr einfach. Nach vollendeter Einschmelzung der Broncemassen wird das Metallbad mit pulverisirter Holzkohle bedeckt. Dann lässt man langsam die vorher abgewogenen zerkleinerten Mangankupferstücke in den Tiegel gleiten. Die Verschmelzung findet augenblicklich statt. Indess muss der Tiegel nochmals einige Momente in das Feuer gesetzt werden, um die durch das Hinzutreten der kalten Metallstücke etwas abgekühlte Temperatur wieder zu erhöhen. Beim Ausgiessen verfährt man wie gewöhnlich. Vf. erwähnt noch, dass man der Holzkohle, mit der die Masse bedeckt wird, etwa die Hälfte reines kohlens. Natron oder auch kohlens. Kali zusetzen muss, um das entstandene Manganoxyd einzuschlacken. Der Preis des von dem Vf. gelieferten Cupromangans beträgt bei Abnahme unter 10 kg per kg 6 Mk., bei grösseren Mengen 5 Mk. Folgende Legirungen werden seit einiger Zeit in Frankreich, Belgien und England dargestellt: 1. 16 Thle. Zinn, 3½ Thl. Zink, 3½ Blei, 1 Cupromangan; 2. 16 Zinn, 3 Zink, 3 Blei, 2 Cupromangan; 3. Rothguss: 85 Kupfer, 14 Zinn, 1 Cupromangan oder 81 Kupfer, 17 Zinn und 2 Cupromangan; 4. Weissguss: 42 Zinn, 40 Blei, 16 Antimon, 2 Cupromangan oder 20 Zinn, 58 Blei, 20 Antimon und 2 Cupromangan; 5. zur Anfertigung von Sterrometall kann das vom Vf. gelieferte Ferromangan mit 75 Mangan und 25 Eisen angewendet werden: 54 Kupfer, 40 Zink und 6 Ferromangan; 6. zur Darstellung des jetzt in England viel verarbeiteten *Siderophathits* dient der vom Vf. dargestellte 40proc. Ferrotungstène. (B.- und Hüttenm.-Z. **37**. 184.)

Beneke'sche Preisstiftung. Die philosophische Facultät der Universität Göttingen veröffentlicht folgendes Preisausschreiben.

„Die chemische Zusammensetzung der gleichen in demselben Entwicklungsstadium stehenden Organe ein und derselben Pflanzenspecies ist bei verschiedenen Individuen innerhalb gewisser Grenzen eine verschiedene. Die Samenkörner des Weizens z. B. enthalten bald mehr bald weniger Phosphorsäure, bald mehr bald weniger Eiweissstoffe, bald mehr bald weniger Stärke. Von Einfluss auf die Zusammensetzung sind unter anderen: Klima und Witterungsverhältnisse, Boden und Düngung. Die Darlegung der bis jetzt bekannten Thatsachen und der Versuch einer Erforschung der hier waltenden Gesetze wird als Preisaufgabe für das Jahr 1881 gestellt. Es wird gewünscht:

1. Eine umfassende Zusammenstellung der bis jetzt vorliegenden Beobachtungen und Untersuchungen, sowie kritische Beleuchtung der bei den Untersuchungen angewandten Methoden.

2. Die Anstellung selbstständiger Versuche in der fraglichen Richtung, soweit solche zur Begründung der Beweisführung erforderlich sind.

3. Eine eingehende Darlegung der geeignetsten Mittel und Wege, um die noch vorhandenen Lücken in der Erkenntniss der betreffenden Gesetze auszufüllen.

Bewerbungsschriften sind in deutscher, lateinischer, französischer oder englischer Sprache mit einem versiegelten Briefe, den Namen des Verfassers enthaltend, beide mit gleichem Motto bezeichnet, bis zum 31. August 1880 an uns einzusenden; die Entscheidung über die Preise (1700 und 680 Reichsmark) erfolgt am 11. März 1881, dem Geburtstage des Stifters, in öffentlicher Sitzung der Facultät. Gekrönte Arbeiten bleiben unbeschränktes Eigenthum ihrer Verfasser."

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 38. **Chemisches** 18. September 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermische Untersuchungen über die Chromate, von F. Mohrs. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Wüllner, Ueber die *Abhängigkeit der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen von der Temperatur* und die *Wärmeleitungsfähigkeit der Gase.* (Wiedemann's Annalen **4**. 321.)

Fr. Exner und **G. Goldschmied,** Ueber den *Einfluss der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten.* (Wiedemann's Annalen **4**. 417.)

Th. Schorer, *Wasserluftpumpe.* Nach dem von Christiansen (1872. 418) angegebenen Principe hat Vf. aus Metall eine Wasserluftpumpe hergestellt, welche nur etwa 15 cm lang ist und bei einem mässigen Wasserconsum (20 l per Minute) unter günstigsten Umständen eine Evacuirung bis auf 14 mm Quecksilbersäule gestattet. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 177.)

Pulvermacher, Ueber eine *Säule mit einer Flüssigkeit, welche sich durch den Einfluss der atmosphärischen Luft depolarisirt.* Eine poröse Thonzelle wird mit verdünnter Schwefelsäure, Kalilauge oder Salmiaklösung gefüllt, in welche das positive Metall (ein amalgamirter Zinkstab) eintaucht. Das negative Metall besteht aus einem langen, um die Aussenwand der Zelle gewundenen Drahte von Silber oder Platin (je nach der Flüssigkeit). Die Spiralwindungen des letzteren sind so weit von einander entfernt, dass keine Capillaritätswirkungen auftreten. Der Draht befindet sich fortwährend in Berührung mit der durch die Wand der Thonzelle diffundirenden Flüssigkeit und andererseits mit dem atmosphärischen Sauerstoff, welcher die Depolarisation bewirkt. Bei der Verbindung mehrerer solchen Elemente zu einer Säule ist die Einrichtung so zu treffen, dass eine Communication der ersteren durch die Flüssigkeit und dadurch eine Ablenkung des Stromes vermieden wird. Erneuert man Lösung und Zink recht zeitig, so kann die Säule beliebig lange dienen, da das oxydirende Agens sich immer von selbst erneuert. Die elektromotorische Kraft eines mit Kalilauge beschickten Elementes ist etwa gleich 1,5 Volta, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gleich 1,16. Der Widerstand eines Elementes mit Silberdraht, dessen Thonzelle 14 cm Höhe und 35 mm Durchmesser hatte, betrug 1,3 Ohm. Um eine Vorstellung von der Geschwindigkeit der Depolarisation zu geben, theilt Vf. mit, dass nach Schliessung des Stromes durch einen Widerstand von 10 Ohm die elektromotorische Kraft nach 10 Minuten um 16 p.c. vermindert war und sich, nachdem der Strom geöffnet war, nach 3 Minuten wieder auf ihren ursprünglichen Werth erhob. (C. r. **87**. 22.)

L. L. de Koninck, Anwendung des *Kipp'schen Apparates zur Entwickelung von Chlorgas.* Man beschickt den Apparat mit Braunstein in möglichst grossen Stücken und mit verdünnter Salzsäure und setzt ihn bis fast zur Tubulatur in ein Wasserbad, welches auf einem Dreifusse ruht und erhitzt wird. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 181.)

2. Allgemeine Chemie.

Th. Carnelley, Ueber *hohe Schmelzpunkte.* (J. Chem. Soc. **33**. 273; C.-Bl. 1878. 496.)

Th. Carnelley und **W. C. Williams**, Ueber die *Bestimmung hoher Schmelzpunkte.* (J. Chem. Soc. **33**. 281; C.-Bl. 1878. 498.)

H. E. Roscoe, Ueber das *specifische Gewicht der Dämpfe der Chloride des Thalliums und Bleis.* Es wurde gefunden für TlCl im Mittel 8,16 (ber. 8,49), für $PbCl_2$ 9,49 (ber. 9,62). (Ber. Chem. Ges. **11**. 1196.)

H. Schröder, Beiträge zum *Sterengesetz.* (Wiedemann's Annalen **4**. 435.)

A. Ditte, Untersuchungen über die Zersetzung der Metallsalze und über gewisse umgekehrte Reactionen, welche sich bei Gegenwart von Wasser vollziehen. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 190.)

3. Anorganische Chemie.

Em. Schöne, *Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd.* I. Ueber *das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu den Monoxyden und Dioxyden der Metalle der alkalischen Erden.* Zuerst giebt Vf. eine historische Zusammenstellung der Arbeiten, welche seit Thenard über das Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt worden sind; dann beschreibt er die Darstellung desselben im reinen Zustande. Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu den alkalischen Erden hat zuerst Thenard die Beobachtung gemacht, dass wässerige Lösungen des ersteren durch Baryt-, Strontian- und Kalkwasser gefällt werden. Eine Untersuchung der auf diese Weise entstehenden Verbindungen ist von dem Vf. bereits im J. 1866 ausgeführt und im Jahre 1873 wiederholt worden. Die Analyse ergab die Formel $MO_2.8H_2O$, welche 1873 von Conroy bestätigt wurde. Berthelot giebt dem Bariumdioxydhydrat zwar die Formel $BaO_2.7H_2O$, allein Vf. bleibt auf Grund seiner neueren Beobachtungen bei seiner Formel stehen. Verbindungen des Wasserstoffsuperoxydes mit den Superoxyden der Metalle der alkalischen Erden konnten auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden. Für Bariumsuperoxyd gelang es: 1. durch directe Einwirkung beider Superoxyde auf einander nach der Gleichung $BaO_2 + H_2O_2 = BaH_2O_4$, 2. durch Versetzen einer Bariumsalze enthaltenden Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit einer gewissen Menge Ammoniak; hierbei wird zuerst Bariumhydrat gebildet: $BaCl_2 + 2NH_4OH = 2NH_4Cl + Ba(OH)_2$, welches dann in Dioxyd übergeführt wird: $Ba(OH)_2 + H_2O_2 = 2H_2O + BaO_2$; dieses verbindet sich dann seinerseits mit einem zweiten Molekül Wasserstoffsuperoxyd: $BaO_2 + H_2O_2 = BaH_2O_4$. Die Verbindung bildet Krystalle, welche dem monoklinischen Systeme angehören. Sie ist sehr unbeständig; bei Zimmertemperatur werden die Krystalle bald undurchsichtig und nehmen eine nach und nach immer intensiver werdende gelbe Farbe an. Nach 24—36 Stunden erscheinen sie erbsengelb gefärbt. Bis zu diesem Zeitpunkte ist trotz des Farbenwechsels eine Veränderung in der empirischen Zusammensetzung kaum nachzuweisen; von da an aber findet ein Entweichen von Sauerstoff statt, während dessen die gelbe Farbe sich anfänglich in unveränderter Intensität erhält, später aber allmälig verschwindet, und nach 4—5 Tagen ist aus je 1 Mol. der Verbindung 1 Atom Sauerstoff ausgetreten: $BaH_2O_4 = BaO_2 + H_2O + O$. Wenn der ausgetretene Sauerstoff nicht entweichen kann, wie in zugeschmolzenen Röhren, so besteht er unter starker Spannung neben dem Rückstande fort und kann zu Explosionen Veranlassung geben. Zwischen 50 und 60° geht dieser Zersetzungsprocess in wenigen Minuten vor sich. Auch im trocknen Zustande zersetzt sich die Verbindung. Die zurückbleibende Masse hat dann die Zusammensetzung BaH_2O_2, welche sie auch bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen behält. Für Calcium und Strontium wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Durch diese Versuche erklärt sich die wechselseitige Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd wie folgt: Zuerst entsteht die neue Verbindung: $BaO_2 + H_2O_2 = BaH_2O_4$. In derselben gehen dann moleculare Umwandlungen vor sich, ohne dass sich die empirische Zusammensetzung ändert. Sodann tritt Zersetzung nach der Gleichung $BaH_2O_4 = BaO_2 + H_2O + O$ ein. Das Endresultat besteht also in nichts Anderem als einer Regeneration des Bariumsuperoxydes und einer Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und Sauerstoff. Lässt man auf eine gewisse Menge Bariumsuperoxyd eine verhältnissmässig grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd wirken, so werden sich die drei eben bezeichneten Processe so lange wiederholen, bis das letzte Molekül Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist, indem das fortwährend sich regenerirende Bariumsuperoxyd immer neue Portionen Wasserstoffsuperoxyd zunächst binden, die dabei entstehende Verbindung BaH_2O_4 aber wieder zerfallen muss. Zur Erklärung der unter Gelbfärbung eintretenden molecularen Veränderung nimmt Vf. die vorübergehende Bildung eines Bariumtrioxydes BaO_3 an. (Ann. Chem. **192**. 257.)

A. Lamy, Ueber die *Löslichkeit des Kalkes in Wasser.* (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 145; C.-Bl. 1878. 178.)

M. Delafontaine, Ueber das *Terbium* und dessen Verbindungen und über die wahr-

scheinliche Existenz eines neuen Metalles in dem Samarskit von Nordcarolina. (Ann. Chim. Phys. [5] 14. 238.)

C. Marignac, Ueber *Gadoliniterden*. (Ann. Phys. [5] 14. 247.)

F. Frerichs, Ueber *Didym und Lanthan*. (Ber. Chem. Ges. 11. 1151.)

Cleve, Versuche über die *Trennung von Yttrium, Didym* etc. Vf. versuchte die Yttererde und das Didymoxyd von dem Ceroxyd und anderen Oxyden durch Ameisensäure zu trennen. Das Yttrium und das Didym bilden sehr lösliche und fast unkrystallisirbare Formiate, das Ceroxyd dagegen ist wenig löslich. Erhitzt man das ameisensaure Didym, so bleibt gelbes, nicht braunes Oxyd zurück; dasselbe wird beim Glühen an der Luft braun und nimmt dabei an Gewicht zu. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 30. 2.)

A. Gawalovski, Ueber *Aufbewahrung von Chromsäure*. (Ztschr. anal. Chem. 17. 179.)

A. Classen, *Lösung geglühten Eisenoxydes*. Um dasselbe in Säuren löslich zu machen, wird es längere Zeit mit verdünnter Kalilauge digerirt oder gekocht, wobei es sich in Hydroxyd umwandelt. (Ztschr. anal. Chem. 17. 182.)

D. Tommasi, *Reduction des Chlorsilbers durch Metalle*. Dieselbe erfolgt nicht durch den nascirenden Wasserstoff, sondern durch das Metall und tritt nur ein, sobald das Chlorsilber mit dem Metalle in unmittelbarer Berührung ist. Die Reduction erfolgt im Allgemeinen, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlorürs grösser ist als diejenige des Chlorsilbers. Natriumamalgam wirkt weder auf Chlorsilber noch auf Eisenchlorid reducirend. Auch auf die Reduction des Chlorsilbers durch das Sonnenlicht geht Vf. ein. (Ber. Chem. Ges. 11. 1249.)

4. Organische Chemie.

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, Ueber *Isodulcit*. Derselbe giebt mit conc. Jodwasserstoffsäure erhitzt eine theerartige Masse, aus welcher sich kein bestimmter Körper isoliren lässt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1197.)

St. Pagliani, Ueber die *Einwirkung von schwefliger Säure auf Alkohole*. (Gazz. chim. 8. 101; C.-Bl. 1878. 194.)

Th. Morawski, Ueber *Citramalsäure*. Carius stellt dieselbe dar, indem er Chlorcitramalsäure in 10proc. Lösung mit Zink bis zum Aufhören der Gasentwickelung behandelt und die Entchlorung unter Zusatz von Salzsäure beendigt. Indem Verf. das weitere Verfahren zur Isolirung der Säure etwas modificirte, gelang es ihm dieselbe in krystallinischem Zustande zu erhalten. Die Krystallform konnte noch nicht bestimmt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°. Aus der reinen krystallisirten Säure wurden das Ammonium-, Natrium-, das neutrale und saure Calcium-, das neutrale und saure Barium-, das neutrale Magnesium-, das Zink-, das neutrale und basische Blei- und das Silbersalz dargestellt. Hierbei wurden mehrere von Carius' Angaben abweichende Resultate erhalten, was wohl darin seinen Grund haben mag, dass Letzterer die Säure nicht in völlig reinem Zustande erhalten hat. Diese Vermuthung wird auch durch das Verhalten der Citramalsäure bei höherer Temperatur bestätigt. Nach Carius soll sich die geschmolzene Säure bei 130° färben und bei 160° einen verkohlten Rückstand hinterlassen. Das vom Vf. dargestellte Präparat liess sich dagegen fast ohne Färbung durch Destillation vollständig zersetzen, wobei nur ein ganz unbeträchtlicher Rückstand (vielleicht etwas Zinkoxyd von der Bereitung der Säure herrührend) hinterblieb. Kohlensäureentwickelung war während der Destillation kaum nachweisbar. Das Destillat bestand fast nur aus Wasser und Citraconsäureanhydrid; dieses löste sich bald auf, worauf Krystallisation erfolgte und die krystallisirte Substanz als reine Citraconsäure erkannt werden konnte. Durch dieses Verhalten bei höherer Temperatur unterscheidet sich die Citramalsäure wesentlich von der in neuester Zeit von Markownikoff (Ann. Chem. 182. 347) untersuchten isomeren Glutansäure; ebenso ist der Unterschied der Citramalsäure von der von Swarts ausführlich beschriebenen Itamalsäure durch diese Untersuchung näher präcisirt. Die Oxypyroweinsäure Demarçay's (1876. 499) ist entschieden mit der Citramalsäure nicht identisch, wenn sie auch bei der Destillation Citraconsäure liefert, da die citramals. Salze beim Kochen sich nicht zersetzen, während die Salze aus der Säure Demarçay's in acetonsaure Salze übergehen. (Wien. Sitzungsber. 76. II. 670.)

H. Precht, *Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther*. Hierbei entsteht ein krystallinischer Körper von der Formel $C_6NH_{11}O_2$ nach der Gleichung $C_6H_{10}O_3 + H_3N = C_6NH_{11}O_2 + H_2O$, welchen Vf. vorläufig als das Amid des Acetessigäthers ansieht. (Ber. Chem. Ges. 11. 1193.)

A. Goldschmidt, Ueber *Aethylidenimid-Silbernitrat* (vgl. Liebermann u. Goldschmidt S. 131). Dasselbe, aus Aldehyd, Ammoniak und Silbernitratlösung dargestellt, ist jedenfalls identisch mit dem Aethylenargentaminäthylidenammoniumnitrat von Mixter (1877. 677). Die wahrscheinliche Formel ist aber $2(C_4H_{10}N_2O_2Ag) + H_2O$. Mit Valeraldehyd wurde das entsprechende Amylidenimidsilbernitrat erhalten (vergl. Mixter S. 307); mit Methylaldehyd endlich Methylidenimidsilbernitrat. (Ber. Chem. Ges. 11. 1198.)

Friedel und **Crafts**, Ueber die *Einwirkung einbasischer Anhydride auf Benzol bei*

Gegenwart von Chloraluminium. Die Verff. bestätigen die schon angekündigte Entstehung des Sulphophenylhydrürs bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf ein Gemenge von Benzol und Chloraluminium. Diese Fixation des Schwefligsäureanhydrids auf das Benzol wird durch die Gleichung $C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5.SO_2H$ ausgedrückt. Die Vff. erhielten durch eine analoge Reaction β-Benzoylbenzoësäure, indem sie Phtalsäureanhydrid mit Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium erhitzten (S. 516). Wahrscheinlich verhalten sich andere zweibasische Säureanhydride analog. Die Anhydride der einbasischen Säuren geben Acetone. Das Essigsäureanhydrid reagirt auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium unter Entstehung von Methylbenzoylketon und Essigsäure:

$$C_6H_6 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5COCH_3 + C_2H_3O_2H.$$

(Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 1.)

Hepp, Ueber einige *Additionsproducte des Trinitrobenzols und anderer Nitroverbindungen.* Die beiden vor Kurzem erschienenen Arbeiten von Willgerodt (S. 373) und von Mertens (S. 456) veranlassen den Vf. zur nachstehenden Mittheilung. Das Trinitrobenzol löst sich sehr leicht in Benzol auf. Diese Lösung hinterlässt nach freiwilliger Verdunstung grosse prismatische, harte, stark glänzende Krystalle, doch bewahren dieselben ihren Glanz nur so lange, als sie mit Benzoldampf in Berührung sind, an der Luft werden sie matt und zerfallen nach kurzer Zeit. Dies ist eine Verbindung von gleichen Molekülen Trinitrobenzol und Benzol: $C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_6$. Löst man beide Körper in siedendem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen lange weisse bei 152° schmelzende Nadeln. Diese Verbindung verliert ihr Naphtalin schon bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso wie beim Umkrystallisiren aus Alkokol. Auch das Anthracen und Phenanthren scheinen sich mit dem Trinitrobenzol zu verbinden. Ausser dieser Fähigkeit, sich mit Kohlenwasserstoffen zu verbinden, besitzt das Trinitrobenzol auch noch das Vermögen, mit aromatischen Basen charakteristische Verbindungen zu geben. Die Verbindung mit Anilin, $C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5NH_2$, bildet rothe bei 123—124° schmelzende Nadeln, welche man erhält, wenn man eine heisse gemischte Lösung beider Composanten abkühlen lässt. Sie ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und kann mit Vortheil zur Darstellung von reinem Trinitrobenzol u. zur Trennung desselben von Dinitrobenzol benutzt werden. Sie lässt sich nur bei Gegenwart von überschüssigem Anilin umkrystallisiren und zersetzt sich schon durch fortgesetztes Waschen mit Alkohol; verdünnte Säuren bewirken die Zersetzung augenblicklich und selbst beim Aufbewahren an der Luft geht die Zersetzung langsam vor sich, wobei schliesslich unverändertes Trinitrobenzol zurückbleibt. Die analoge Verbindung mit Dimethylanilin bildet lange dunkelviolette, bei 106—108° schmelzende Nadeln. — Einige vorläufige Versuche mit einem isomeren Trinitrobenzol zeigten, dass dasselbe kein Additionsproduct mit Anilin, sondern einen neuen Körper von der Zusammensetzung eines Dinitrodiphenylamins giebt. Nitrirt man das Paradinitrobenzol vom Schmelzp. 17° und behandelt das Product mit Anilin in alkoholischer Lösung, so erhält man lange, bei 153° schmelzende rothe, in Alkohol sehr wenig lösliche Nadeln von der Formel $C_6H_3(NO_2)_2NHC_6H_5$. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten Diazoamidobenzol, welches durch Einwirkung von HNO_2 auf überschüssiges Anilin entsteht. Dieser Fall steht nicht vereinzelt da. Laubenheimer hat gezeigt, dass das Aniün in derselben Weise auf das Dinitrochlorbenzol 1.2.4 einwirkt u. damit ein Chlornitrodiphenylamin giebt. Ein Trinitrobenzol, derivirend von dem Paradinitrobenzol, kann nur die Stellung 1.2.4 haben und die genannte Reaction besitzt nichts Ueberraschendes. Da Mertens bereits die Additionsproducte des Pikramids mit dem Anilin und Dimethylanilin beschrieben hat, so begnügt sich Verf. mitzutheilen, dass die von ihm erhaltenen Producte an der Luft nicht beständig waren, wie Mertens angiebt, sondern nach längerem Stehen ihre Base vollständig verloren. Das gewöhnliche Trinitrotoluol vom Schmelzp. 82° hat ähnliche Producte gegeben wie das Trinitrobenzol; zwischen beiden homologen Verbindungen herrscht in dieser Beziehung vollkommene Analogie. Dieses Verhalten des Trinitrotoluols, Trinitrobenzols und der Pikrinsäure veranlasste den Vf. zu der Annahme, dass in ihnen die Nitrogruppen gleiche Stellung haben. Wenn dies richtig wäre, so müsste man mit dem Trinitromesitylen ebenfalls Additionsproducte erhalten; doch ist es dem Vf. bis jetzt nicht gelungen, dasselbe mit Anilin zu verbinden. Ein isomeres Trinitrotoluol giebt mit Anilin ebenso wie das isomere Trinitrobenzol einen neuen, in Alkohol wenig löslichen und daraus mit oranger Farbe krystallisirenden Körper. Die Verbindung eines Dinitrokörpers mit Anilin gelang nicht, wohl aber mit Kohlenwasserstoffen. Das Paradinitrobenzol giebt mit Naphtalin ein krystallinisches Product, welches bei 110—115° schmilzt und welches man leicht erhält, wenn man etwas Naphtalin in einer kalt gesättigten Lösung des Nitrokörpers auflöst. Endlich scheint das gewöhnliche Dinitrobenzol ebenfalls mit dem Naphtalin sich zu verbinden. Ein Gemenge beider Körper in Benzol gelöst hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten gut ausgebildete Krystalle, welche eine Verbindung der beiden Substanzen zu sein scheinen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 4.)

Osc. Doebner, Ueber die *Bildung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole und tertiäre aromatische Basen.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1236.)

P. T. Austen, Ueber *Dinitroparadibrombenzole* und deren Derivate: β-*Dinitropara-*

bromphenol, erhalten durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf β-Dinitroparadibrombenzol u. verschiedene Salze desselben. (Amer. J. [3] **16**. 46.)

P. Gukassianz, Ueber die *Bildung des rohen Corallins*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1179.)

P. Gukassianz, Ueber die *Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1184.)

O. Miller, Ueber den *neutralen Aethyläther der gewöhnlichen Nitrophtalsäure und die Oxyphtalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1191.)

E. B. Schmidt, *Einwirkung der Halogen-Schwefelverbindungen auf Anilin; von Chlorschwefel auf Acetanilid und auf Benzol*. Anilin giebt mit Jodschwefel einen einfach geschwefelten Körper, wahrscheinlich Thioanilin; mit Bromschwefel dasselbe in geringer Menge und ausserdem Dithioanilin. Chlorschwefel giebt dieselben Producte. Acetanilid mit Chlorschwefel giebt Tri- und Dithioacetanilid; ersteres wird durch Säuren in Essigsäure und Dithioanilin zerlegt. Benzol mit Chlorschwefel: kein schwefelhaltiges Derivat, sondern nur Monochlorbenzol. Benzol mit Chlorschwefel bei Gegenwart von Zink eine zähflüssige Masse, aus welcher durch Destillation mit überhitztem Wasserdampfe Phenyldisulphid isolirt werden konnte, die aber bei der trocknen Destillation als Zersetzungsproducte Phenylsulphhydrat, Phenylmonosulphid und Diphenylendisulphid lieferte. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1168.)

W. A. Tilden, Ueber *Terpin* und *Terpinol*. (J. Chem. Soc. **33**. 247; C.-Bl. 1878. 422.)

J. de Montgolfier, Ueber die *Isomeren und Derivate des Camphers und Borneols*. Zusammenfassende Darstellung der von dem Vf. in früheren Jahren mitgetheilten Einzeluntersuchungen. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 5.)

P. Seidler, Ueber *Chlornaphtylamin*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1201.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Ueber *Anthrarufin, ein neues Dioxyanthrachinon aus der Metaoxybenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1176.)

Ed. Keussler, Untersuchung der *chrysophansäureartigen Substanz der Sennesblätter und des Cathartomannits nebst Vergleichung der ersteren und der Frangulinsäure mit der Chrysophansäure des Rhabarbers*. 1. Geschichtliches über die Chrysophansäure des Rhabarbers: Zusammenstellung der Arbeiten von Schrader, Buchner u. Herberger, Geiger, Riegel, Rochleder u. Heldt, Schlossberger u. Doepping, Thomson, v. Thann, Gerhardt, Warren de la Rue u. H. Müller, Hesse, Pilz, Kubly, Skraup, Liebermann u. Giesel. — 2. Darstellung der chrysophansäureartigen Substanz aus den Sennesblättern. Aus einer Vergleichung derselben mit der Chrysophansäure des Rhabarbers glaubt Vf. die Identität beider annehmen zu dürfen. Als Begleiter des Farbstoffes fand er das Emotin. — 3. Die Frangulinsäure. Es wurde durch die Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, dass die Frangulinsäure mit dem Emotin als einem Trioxymethylanthrachinon nicht identisch, sondern ein Trioxyderivat des Aethylanthrachinons ist. Es ergiebt sich ferner hieraus, dass die Chrysophansäure des Rhabarbers u. der Sennesblätter als ein Dioxymethylanthrachinon nicht mit der Frangulinsäure identisch sein kann. (Pharm. Ztschr. für Russl. **17**. 257. 289. 321. 353.)

A. Poehl, Ueber die *Alkaloide der Calabarbohne*: Eserin und Calabarin; optisches Verhalten u. Reactionen des Eserins; physiologische Wirkungen beider Alkaloide. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **17**. 385.)

Dragendorff, *Analyse der Zwiebeln von Erythronium dens canis L.* (Arch. Pharm. [3] **13**. 7.)

J. J. Bowrey, Das *giftige Princip von Urechitis suberecta*. (J. Chem. Soc. **33**. 252; C.-Bl. 1878. 437.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Hilger, Die *Mineralbestandtheile der Meerrettigwurzel (Cochlearia armoracia)*. Die Asche besteht in 100 Thln. aus 10,57 Kalk, 3,91 Magnesia, 0,21 Natron, 41,47 Kali, 0,95 Eisenoxyd, 1,58 Salzsäure, 16,49 Schwefelsäure, 11,62 Kohlensäure, 11,52 Phosphorsäure und 1,48 Kieselsäure. (Landw. Vers.-St. **23**. 75.)

C. Krauch, Zur Kenntniss der *ungeformten Fermente im Pflanzenreiche*. Vf. hat in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen: Vegetationsorgane von Holzgewächsen (Rosskastanie, Birke, Eiche, Weissdorn), Zwiebeln u. Knollen (Küchenzwiebel, Kartoffelknollen), stärkereiche Früchte (Gerste, Mais) und ölhaltige Samen (Kürbis). Die Ergebnisse derselben sind folgende: 1. Eiweissverdauende fettzersetzende Fermente konnten in keinem Falle nachgewiesen werden. 2. Diastatische Fermente. a. Ein stark wirkendes Ferment ist im jungen Holze der Rosskastanie vorhanden, sowohl in der Ruhe, als auch in der Vegetationszeit. Schwach wirkende Fermente enthalten die Blätter der Eiche und des Weissdorns. Die Birke ist frei von Diastase. b. Bei Zwiebeln und Kartoffeln sind im Vegetationsstadium sowohl im Nährstoffbehälter, als auch im Nährstoffverbraucher schwach wirkende Fermente zugegen. Im Ruhestadium enthält nur die Zwiebel ein solches Ferment. c. Stärkereiche Früchte. In der ungekeimten Gerste ist Diastase vorhanden, deren Wirkung jedoch

schwächer ist, als die der Malzdiastase. Bei den ungekeimten Maisfrüchten ist der Sitz der Diastase fast nur im Keim u. Schildchen. d. Oelige Samen. Die ungekeimten Kürbissamen enthalten schwach wirkende Diastase, die gekeimten etwas stärker wirkende. (Landw. Vers.-St. **23**. 75.)

E. Tangl, Das *Protoplasma der Erbse*. Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind folgende: 1. Während der Keimung beginnt die Resorption des Körnerplasmas in den innersten Partien desselben und schreitet von da in centrifugaler Richtung fort. Durch diesen Vorgang entsteht im Körnerplasma der sich allmälig vergrössernde Zellsaft der Reservestoffbehälter; an der Peripherie desselben ist, bis zu einem gewissen Zeitpunkte, das noch nicht resorbirte Körnerplasma als Beleg vorhanden. — 2. Das desorganisirte, nicht resorptionsfähige Körnerplasma gewisser Reservestoffbehälter, die Vf. als Vollzellen bezeichnet, unterliegt während der Keimung der Infiltration mit einem Secret, dessen Bildung in den angrenzenden lebensthätigen Zellen des Parenchyms erfolgt. 3. Dasselbe Secret erscheint ferner in den Interstitien, die sich im Bereiche von Vollzellen und Wundflächen des Gewebes befinden. — Vf. hält diesen Secretionsvorgang, durch welchen aus den sich erschöpfenden Zellen eine stickstoffhaltige, in Wasser unlösliche, schnell erstarrende Substanz ausgeschieden wird, für den Ersatz der dem Parenchym mangelnden Fähigkeit, einen Callus durch Theilung seiner Zellen zu erzeugen. 4. Nach den vom Vf. entwickelten Gesichtspunkten ist im Körnerplasma, in Hinsicht auf Anordnung seiner Theile, das mechanische Princip einer Gewölbeconstruction realisirt, welche auf Herstellung druckfreier Räume im Lumen der Reservestoffbehälter hinzielt. Als solche bezeichnet Vf. die Alveolen des Körnerplasmas, welche zur Aufnahme der Stärkekörner bestimmt sind. Dorthin gelangen gelegentlich von der Nachbarzelle gebildete Secrete, die zum Aufbau der vom Vf. als Cysten bezeichneten Inhaltskörper verwendet werden. Durch diese unter bestimmten Umständen entstehenden Neugebilde werden einzelne peripherische Stärkekörner während der Keimung mehr oder minder vollständig eingekapselt. Die cystenbildenden Secrete und die in den Interstitien auftretenden Secretionsproducte sind von identischer stofflicher Beschaffenheit. — 5. Das Wandplasma im höchsten Zustande der Erschöpfung befindlicher Reservestoffbehälter enthält abnorme Zellkerne; es sind dies gelappte oder verzweigte Körper (Alkoholpräparate!), deren Gestalt höchst auffallende Unterschiede von derjenigen normaler Kerne darbietet. — 6. Im Zellsafte erschöpfter Reservestoffbehälter entstehen durch Alkohol eigenthümliche Krystalloidniederschläge. — 7. Den Beschluss der Abhandlung bildet eine Hypothese über die Ursachen der Desorganisation des Körnerplasmas, die unter gewissen Umständen immer eintritt. In dieser wird unter Anderen auch auf die anatomischen Verhältnisse der halbkonischen, anfänglich zur Aufnahme der Plumula bestimmten Vertiefungen der Cotyledonen hingewiesen. Dies sind die einzigen Punkte, auf denen die bisher noch nicht aufgefundenen Spaltöffnungen der Cotyledonen zur Ausbildung gelangen. (Wien. Anz. 1878. 125.)

Herm. Hänlein, Ueber den *Bau und die Entwickelungsgeschichte der Samenschale von Cuscuta europaea L.* (Landw. Vers.-St. **23**. 1.)

B. Corenwinder, Untersuchungen über die *chemische Zusammensetzung und die Functionen der Blätter*. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 118; C.-Bl. 1878. 294.)

M. v. Vintschgau und **M. J. Dietl**, Ueber die *Einwirkung von Kalilösungen auf Glykogen*. Eine Glykogenlösung verliert durch verdünnte Kalilösung (1—2 p. c.) bei längerer Einwirkung (10—15 Monate) in der Kälte oder bei kürzerer Einwirkung (10—15 Tage) in der Wärme (50—60°) ihre Opalescenz, und es gelingt dann auch mit starkem Alkohol nicht mehr, aus der Lösung die ganze Gewichtsmenge des verwandten Glykogens zu gewinnen. Gleichzeitig hat es sich verändert, worüber die Vff. nähere Angaben machen. Sie nennen die veränderte Substanz *β-Glykogendextrin*. Kühne erwähnt in seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie eine Substanz, die er Glykodextrin nennt und welche erhalten wird, wenn man Glykogen mit solchen Mitteln behandelt, die im Stande sind, dasselbe in Zucker überzuführen, und die Einwirkung in dem Momente unterbricht, wo das milchige Aussehen eben verschwunden ist. Auch Nasse hat durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und durch mässiges Kochen (3—4 Minuten) aus dem Glykogen eine ähnliche Substanz dargestellt, die er *thierisches Dextrin* nennt. Das β-Glykogendextrin der Verff. besitzt mit Kühne's Substanz grosse Aehnlichkeit, doch lässt sich nicht mit Sicherheit behaupten, dass beide identisch seien, so lange dies nicht durch Elementaranalysen constatirt ist. (Pflüger's Arch. **17**. 154.)

A. Casali, Ueber die *Gallensäuren und Gallenpigmente*. Städeler u. Frerichs haben angegeben, dass bei Einwirkung concentrirter SO_4H auf glykocholsaures Natron eine farbige Substanz entsteht. Vf. hat diese Reaction weiter verfolgt u. hat gefunden, dass, wenn eine Lösung von Gallensäuren (also ein Gemisch glykocholsaurer und taurocholsaurer Salze) einer langsamen oder schnellen Oxydation unterworfen wird, stets ein sehr charakteristischer Farbenwechsel eintritt. Zuerst entsteht Gelb, dann Roth, Weinroth, Violet, und den Schluss macht ein ziemlich beständiges Blauviolet. Die Reihenfolge der Farben ist mithin ganz dieselbe, wie bei der Gmelin'schen Gallenfarbstoffprobe. Bei diffusem Tages-

lichte treten diese Farbenerscheinungen nur sehr langsam ein. Das directe Sonnenlicht hat auf sie einen entschieden beschleunigenden Einfluss. Um die Oxydation der Gallensäuren herbeizuführen, hat Vf. die verschiedensten Reagentien angewandt: Zinnchlorid, Antimonchlorid, Bleihyperoxyd, Bariumhyperoxyd (alle diese unter Zusatz von HCl oder SO_4H), ausserdem chlorsaure und salpetersaure Salze, sowie hypermangansaures Kali. Auch bei der Reduction der Gallensäuren (durch Zinnsalz oder Antimontrichlorid bei Zusatz von SO_4H) erhielt Vf. farbige Substanzen. Bei seinen Versuchen, die einzelnen im Verlaufe der Reaction auftretenden farbigen Substanzen zu fixiren und zu isoliren, ist er nur theilweise glücklich gewesen. Durch Aethylalkohol und Amylalkohol gelang ihm die Isolirung der blauen und violetten Substanz. Liess er diese beiden Lösungsmittel auf die durch Reduction mittels Antimontrichlorür erhaltene farbige Substanz einwirken, so erhielt er eine unlösliche Substanz von wunderschöner, an Murexid erinnernder Purpurfarbe.

Das Ergebniss seiner Untersuchungen stellt Vf. selbst dahin fest: dass durch verschiedene oxydirende und wahrscheinlich auch durch reducirende chemische Agentien unter gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes aus der Glykocholsäure u. aus der Taurocholsäure zahlreiche farbige Substanzen entstehen, welche in ihrer Gesammtheit fast die ganze Farbenscala darstellen. Wollte man annehmen, dass ähnliche Vorgänge auch innerhalb des lebenden Organismus sich vollziehen, so wäre vielleicht die Leber als das Organ zu betrachten, in welchem die oft so lebhaften Farben der thierischen Bedeckungen bereitet werden. (La Scienza applicata 1. Nr. 6; Med. C.-Bl. 16. 583.)

Rich. Pribram, Ueber *Wasserstoffentwickelung in der Leber und eine Methode der Darstellung von Gährungsbuttersäure.* Anknüpfend an eine Beobachtung Liebig's u. Dessaignes' gelangt Vf., gestützt auf eine Reihe von Untersuchungen einzelner Organe verschiedener Thiere, zu nachstehenden Hauptresultaten: 1. Kurze Zeit nach dem Tode ist in der von dem Thierleibe entfernten Leber eine reichliche Buttersäurebildung nachweisbar. 2. Zum Zustandekommen dieser Gährung ist nothwendig die Anwesenheit von in Traubenzucker umsetzbarem Glykogen und von einem noch nicht isolirten Fermente. 3. Durch Chloroform-Narkose wird das Ferment nicht zerstört, die Buttersäuregährung aber trotzdem vollständig hintangehalten. 4. Durch Kochen wird die Wirksamkeit des Fermentes total vernichtet. 5. Dieselbe Buttersäuregährung findet statt im Dünndarme und in den Nieren, sie tritt nicht ein im Gehirne, dem Muskel, der Milz und dem Blute.

Die Thatsache der Buttersäurebildung unter Mithülfe des Leberfermentes hat Verf. weiter zur Feststellung einer Methode der Darstellung grösserer Mengen von Gährungsbuttersäure verwerthet. Als Ausgangsmaterial dient dabei Stärke, in welcher man durch Zufügung von zerkleinerten Leberstückchen bei einer Temperatur von etwa 35—40° eine Buttersäuregährung hervorruft, welche Anfangs sehr lebhaft verläuft und nach etwa 14 Tagen beendet erscheint. Der Vortheil dieses Verfahrens vor der gewöhnlich befolgten Methode von Pélouze und Gélis und von Bensch ist, abgesehen von dem geringeren Preise der Stärke gegenüber dem Zucker, namentlich der, dass bei gleich guter Ausbeute der Process weit rascher verläuft u. man dabei von Temperaturschwankungen ziemlich unabhängig ist, da man sich in dieser Beziehung in ziemlich weiten Grenzen bewegen kann, ohne dass ein wesentlich störender Einfluss auf den Verlauf der Gährung zu bemerken wäre. (Wien. Anz. 1878. 127.)

Edlefsen, Ueber das *Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Urin.* (Med. C.-Bl. 16. 513.)

L. Brieger, Ueber *Phenolausscheidung bei Krankheiten* (Med. C.-Bl. 16. 545.)

E. Salkowski, Ueber die *pathologische Phenolausscheidung.* (Med. C.-Bl. 16. 563.)

M. Nencki, Erwiderung in Betreff der *pathologischen Phenolausscheidung* gegen Salkowski. (Med. C.-Bl. 16. 609.)

7. Analytische Chemie.

J. P. Cooke, *Vorrichtung zum Filtriren.* Dieselbe unterscheidet sich kaum von der früher von Carmichael (1870. 785) angegebenen. Letzerer benutzt einen gläsernen Filtrirknopf und saugt mit dem Munde oder mit einem Aspirator. Vf. bedient sich eines Filtrirknopfes aus Platin und saugt mit der Bunsen'schen Luftpumpe. (Z. anal. Chem. 17. 198.)

Kleinert, Neue *Chamäleonbürette.* (Z. anal. Chem. 17. 183.)

C. Fahlberg und **M. W. Iles,** Eine neue Methode zur *quantitativen Bestimmung des Schwefels.* (Ber. Chem. Ges. 11. 1187.)

E. Bohlig, Ueber *Wasserreinigung und Wasseranalysen.* Die Mittheilungen des Vf's. beziehen sich 1. auf das Verhalten des kohlens. Kalkes in Kohlensäure haltendem Wasser (Nichtexistenz des sog. Calciumdicarbonates), 2. auf das Verhalten der kohlensauren Magnesia in Lösungen von Gyps, Chlorcalcium etc., überhaupt auf die wichtige Rolle, welche das verkannte Magnesiumcarbonat in den verschiedenen natürlichen Wässern spielt, 3. auf die Zusammenstellung der Wasseranalysen, entsprechend der wirklichen Zusammensetzung der Mineralwässer. (Arch. Pharm. [3] 13. 14.)

J. B. Hannay, Ueber die *volumetrische Bestimmung der Cyanide.* (J. Chem. Soc. **33**. 245; C.-Bl. 1878. 375.)

Fr. Becker, Zur *Antimonbestimmung.* 1 Thl. Erz wird mit 3 Thln. kohlens. Natronkali und 3 Thln. Schwefel gemischt und im Porcellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Schwefelantimon auf bekannte Art in Antimonoxydantimoniat übergeführt und als solches gewogen. (Z. anal. Chem. **17**. 185.)

E. Schulze, Zur *Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextracten.* Die Schlösing'sche Methode (Austreiben durch Kalkmilch ohne Anwendung von Wärme) giebt ungenaue Resultate, wenn mehrere Tage zur Vollendung der Versuche nöthig werden, wobei dann stickstoffhaltige Bestandtheile unter Ammoniakentwickelung Zersetzung erlitten haben können. Nun lassen sich zwar die Eiweisskörper durch Fällung mit Bleiessig vorher beseitigen, nicht aber das Asparagin u. Glutamin. Vf. schlägt vor, beide nach der Sachsse'schen Methode besonders zu bestimmen, denn das Glutamin verhält sich genau so wie das Asparagin, indem es beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Glutaminsäure zerfällt. Verbindet man nun hiermit die Schlösing'sche Methode, so lässt sich der Ammoniakgehalt sicher ermitteln. (Z. anal. Chem. **17**. 171.)

J. B. Hannay, Eine neue *Manganreaction.* (J. Chem. Soc. **33**. 269; C.-Bl. 1878. 41.)

C. Rössler, Ueber die *Nachweisung des Berylliums.* Versetzt man die Auflösung eines Berylliumsalzes mit überschüssigem Ammoniumphosphat, löst den entstandenen Niederschlag in Salzsäure, fügt Ammon bis zur neutralen Reaction hinzu und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so wird der anfänglich schleimige voluminöse Niederschlag (Ammoniumberylliumphosphat) plötzlich krystallinisch und sinkt rasch zu Boden. Der entsprechende Thonerdeniederschlag wird bei gleicher Behandlung niemals krystallinisch. Ferner wird bekanntlich die Fällung der Thonerde mittels Ammoniumphosphat durch Citronensäure verhindert; die Lösung eines Berylliumsalzes dagegen wird bei der oben genannten Reaction durch die Citronensäure in keiner Weise beeinträchtigt. (Z. anal. Chem. **17**. 148.)

R. Sachsse, Bemerkungen zu der Hehner'schen *Butterprobe.* Vf. theilt Versuche mit, welche zeigen, dass die Hehner'sche Methode auch noch auf sehr alte und zersetzte Butter anwendbar ist, und dass der Verlust, den etwa eine solche Butter an flüchtigen Fettsäuren erlitten hat, doch nicht gross genug ist, um den Procentgehalt an nicht flüchtigen Säuren in Täuschung erregender Weise steigern zu können. (Z. anal. Chem. **17**. 151.)

Alfr. Riche, *Nachweis von Blei in basisch salpeters. Wismuth.* Die Angaben, welche neuerlich über den Bleigehalt dieses pharmaceutischen Präparates gemacht worden sind (s. Carnot S. 326), haben den Vf. veranlasst, den Gegenstand weiter zu untersuchen. Er hat aus 9 verschiedenen Fabriken Proben desselben besorgt und je 100 g derselben auf Blei geprüft. Der Niederschlag, welcher durch Schwefelsäure aus der salzs. Lösung erhalten wurde, betrug zwischen 0,135 und 0,580 g, doch ergab sich, dass er niemals aus reinem schwefels. Blei bestand, sondern ein Gemenge von Sand, gelatinöser Kieselsäure, Silicaten, Wismuth, Silber, Eisen und hauptsächlich Kalksulphat war. Der Bleigehalt war meist sehr gering und betrug mit Ausnahme einer einzigen Probe, bei welcher er bis auf 0,340 stieg, nur ein Mal mehr als 0,1 p. c. Weitere Untersuchungen zeigten, dass man selbst mit bleihaltigem Wismuth ein bleifreies Präparat erhält, sobald man sich bei der Darstellung darauf beschränkt, nur denjenigen Niederschlag zu benutzen, welchen man erhält, wenn man die salpetersaure Lösung des Metalles mit der 40 bis 50 fachen Menge Wasser versetzt. Ein synthetischer Versuch, ausgeführt mit Wismuth, dem 2 p. c. Blei zugesetzt waren, ergab, dass der auf diese Weise gewonnene Niederschlag keine nachweisbaren Spuren von Blei enthielt. Das Filtrat davon theilte man in zwei Theile, versetzte die erste Hälfte mit Ammoniak, dass die Reaction noch schwach sauer blieb, die zweite Hälfte dagegen mit überschüssigem Ammoniak. Der im ersten Falle erhaltene Niederschlag enthielt 0,5 p. c., der im zweiten Falle erhaltene 9—10 p. c. Blei. Sobald man die Lösung also stark sauer lässt, kann man sicher sein, dass das Präparat Blei in nachtheiligen Mengen nicht enthält. Ferner ergab sich, dass auch das Wasser von Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages ist. Als man ein Wasser, welches sehr reich an kohlens. und schwefels. Kalk war, benutzte, konnten in dem ohne Ammoniakzusatz erhaltenen Niederschlage 0,056 p. c. Blei nachgewiesen werden. (C. r. **86**. 1502.)

W. Hampe, Ueber die *Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer.* (Ztschr. anal. Chem. **17**. 127.)

V. Goldschmidt, *Goldprobe durch Farbvergleichung.* (Z. anal. Chem. **17**. 142.)

E. Pollacci, Ueber ein *Reagens für reducirende organische Substanzen, insbesondere der Glykose.* Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wird mit Natronlauge mit den betreffenden Substanzen zusammengebracht und das dabei entstehende Eisenoxydul nach dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure durch Kaliumeisencyanid nachgewiesen. (Gazz. chim. **8**. 80; Ber. Chem. Ges. **11**. 1248.)

G. Mazzara, Ueber einige *Reagentien für Glykose.* Vf. bemerkt in Bezug auf die vorstehende Mittheilung, dass das Verhalten von Eisenoxyd für die Glykose nichts charakteris-

tisches habe, indem sehr viele organische Körper sich ebenso verhielten. Beim Kochen von Glykose mit alkalischer Lösung von Kaliumjodat wird ein Theil des letzteren zu Jodkalium reducirt. (Gazz. chim. **8**. 86; Ber. Chem. Ges. **11**. 1248.)

O. Maschke, Ueber eine *Kreatininreaction*. Sättigt man eine verdünnte wässerige Kreatininlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Soda, fügt dann etwas Fehling'sche Flüssigkeit hinzu oder noch besser nur Seignettesalz und so viel Kupfervitriol, dass die Flüssigkeit nicht zu blau erscheint, so tritt, wenn das Ganze in einem bedeckten Gefässe bei Seite gestellt wird, in kürzerer oder längerer Zeit eine weisse Trübung ein. Dieselbe nimmt rasch zu und verwandelt sich in einen flockigen Absatz. Sehr beschleunigt wird die Reaction durch Erwärmen auf 50—60°. Der Niederschlag ist, wie aus Versuchen, welche Vf. beschreibt, hervorgeht, wahrscheinlich eine Verbindung von Kupferoxydul mit Kreatinin. (Z. anal. Chem. **17**. 134.)

E. Ador und **A. Sauer**, Ueber den *Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit*. (Z. anal. Chem. **17**. 153.)

Arm. Gautier, Ueber die *Farbstoffe des Weines*. (C. r. **86**. 1507.)

E. Schulze, Zum *Nachweise des Cholesterins*. Ist das Cholesterin mit Wachsarten od. Substanzen, welche durch Kalilauge nicht verändert werden und sich in Aether lösen, gemengt, so schmilzt man das Gemenge mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid zusammen (am besten im zugeschmolzenen Rohre), wodurch Benzoësäure-Chlorsteryläther entsteht. Dieser ist fast unlöslich in siedendem Alkohol und löst sich auch in kaltem Aether nicht ganz leicht. Er lässt sich also mit Hülfe dieser Lösung von vielen Beimengungen trennen. Bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung krystallisirt er in charakteristischen rechtwinkeligen, dicken, stark glänzenden Tafeln. (Z. anal. Chem. **17**. 173.)

W. D. Gratama, Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung der Glykose*. G. J. Mulder hat im J. 1851 zur Bestimmung der Glykose in Rohzuckern folgende Methode empfohlen. Man erhitzt während einer Stunde eine Lösung von einem bestimmten Gewichte Rohzucker mit einer alkal. Lösung von Kupferoxyd bis zu 60°. Das reducirte Kupferoxydul wird schnell abfiltrirt und nach dem Glühen und der Oxydation mittels rauchender Salpetersäure gewogen. 1 g wasserfreier Glykose, $C_6H_{12}O_6$, soll nach Mulder 1,744 g Kupferoxyd entsprechen. Andere Chemiker haben später hierfür andere Zahlen angegeben. Vf. hat die Methode von Neuem geprüft. Bei Anwendung einer nach Violette's Vorschrift bereiteten Kupferlösung fand er, dass 1 Thl. Glykose 2,268 Thle. reducirt, oder dass 1 Mol. Glykose 5,13 Mol. Kupfervitriol entspricht. Die Resultate stimmen zwar bei Anwendung derselben Kupferlösung hinreichend gut überein, sie werden aber andere, wenn man mit einer anderen Lösung arbeitet, mag dieselbe auch genau nach derselben Vorschrift dargestellt sein. Man darf deshalb bei der Berechnung nicht das von einem anderen Forscher angegebene Reductionsäquivalent anwenden, sondern man muss es von der angewandten Kupferlösung neu bestimmen. Die Methode ist hiernach unter der zuletzt angeführten Bedingung für Lösungen, welche nur Glykose enthalten, brauchbar. Dagegen wollte es nie gelingen, bei der Analyse von Rohzuckern und Melasse übereinstimmende Resultate zu erhalten, und Vf. spricht sich deshalb dahin aus, dass die Methode für diese Zwecke fehlerhaft ist. (Z. anal. Chem. **17**. 155.)

Eug. Buri, Zur *Aufsuchung des Morphins*. Nach dem Stas-Otto'schen Verfahren erhält man das Morphin als amorphen Rückstand gemengt mit den vom Amylalkohol übergegangenen Verunreinigungen. Man erhält es in Krystallen, wenn man den Amylalkohol nicht im Wasserbade abdampft, sondern im Uhrglase bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen lässt. Bei grösseren Mengen Amylalkohol verdampft man zuerst im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit 1—2 ccm angesäuertem Wasser, giesst vom Ungelösten ab, übersättigt mit Ammon und schüttelt von Neuem mit wenig Amylalkohol (2—3 ccm) aus. Diese Lösung lässt man in dem Uhrglase verdunsten. (Z. anal. Chem. **17**. 185.)

A. Casali, *Nachweis von Galle im Harn*. Im Anschlusse an seine Untersuchungen über die Gallensäuren und Gallenpigmente (S. 602) schlägt Vf. folgende Methode vor, um die Anwesenheit von Galle im Harn nachzuweisen. Man fügt zu dem zu untersuchenden Harn eine Lösung neutralen essigs. Bleioxydes und darauf Ammoniak hinzu, sammelt den reichlichen Niederschlag und behandelt ihn mit Aether und verdünnter HCl. Der Aether wird mittels Pipette abgeschöpft und in drei Porcellanschalen vertheilt und in diesen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur verdampft. Den ersten festen Rückstand behandelt man mit Bariumhyperoxyd und SO_4H, den zweiten mit Zinnchlorid und SO_4H, den dritten mit Antimontrichlorür und SO_4H. War im Urin Galle vorhanden, so müssen alle drei Proben die a. a. O. beschriebene farbige Reaction geben. (La Scienza applicata **1**. Nr. 6; Med. C.-Bl. **16**. 584.)

E. Heintz, Ueber *Ausmittelung der Gifte organischer Natur*. (Z. anal. Chem. **17**. 166.)

J. M. Eder, Ueber die *Bestimmung des Gerbstoffes und die Analyse des Thees*. (Pol. J. **229**. 81.)

8. Technische Chemie.

De Koninck und **Ghilain**, Ueber den *Zustand des Siliciums im Bessemerstahle.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **37**. 252.)

J. Wolters, Ueber den *Einfluss des heissen Windes, die Art des Chargirens und des Gasauffangens auf den Hohofengang.* (Rev. univers. 1877; B.- u. Hüttenm.-Z. **37**. 282.)

Kallab's *neues Bleichverfahren für animalische Gespinnstfasern* mit unterschwefliger Säure, H_2SO_2, und Indigo. Der zu bleichende Stoff wird in Wasser, dem man ein wenig feinst gemahlenen röthlichblauen Indigos (0,5—1 g auf 100 l Wasser) zugefügt hat, eingeweicht, dann ausgedrückt und in das Bleichbad gebracht, welches aus einer frisch bereiteten Lösung von unterschwefligs. Natron, $NaHSO_2$, von 1,0069 bis 1,0283 spec. Gew. besteht. Hierzu setzt man auf je 1 l Flüssigkeit 5—20 ccm 50proc. von starken Mineralsäuren freier Essigsäure. Hierdurch wird der mechanisch anhaftende Indigo zu Indigweiss reducirt und von der Faser aufgenommen, während die sich ausscheidende schweflige Säure gleichzeitig das Bleichen bewirkt. Das Indigweiss verwandelt sich dann beim Aussetzen des Stoffes an der Luft in Indigblau und bewirkt so eine vollkommen echte Azurage der Gewebefaser. (Pol. J. **229**. 89.)

Knapp, *Gerben mit Eisensalzen.* Vf. spricht sich gegenüber den in neuerer Zeit gegen sein Verfahren ausgesprochenen Bedenken (s. Müntz S. 266) aus. (Ind.-Ztg. 1878. 266.)

Thermische Untersuchungen über die Chromate,

von

F. Morges.

Die thermischen Bestimmungen, welche Vf. vor Kurzem (S. 572) veröffentlicht hat, setzten ihn in den Stand, eine elektrolytische Untersuchung der Chromverbindungen auszuführen. Die vorliegende Arbeit umfasst zwei Versuchsreihen: Die eine wurde ausgeführt, um die Zersetzungsweise der Chromate zu studiren; die andere, um die Wärmemengen, welche dabei auftreten, zu bestimmen. Die Voltameter waren mit einer Scheidewand versehen; die eine Elektrode bestand aus einer grossen Platinplatte, die andere aus einem Bündel Platinblech-Streifen. Die Zersetzung wurde durch eine Säule von 5 Smee'schen Elementen bewirkt und konnte durch einen Thermorheostaten von 180 mm verlangsamt werden. Befanden sich die 5 Elemente und der Thermorheostat in dem Calorimeter und war der äussere Widerstand gleich Null, so betrug die entwickelte Wärmemenge 39000 Calorien, übereinstimmend mit den Angaben von Favre.

5 Elemente und der Thermorheostat wurden in das Calorimeter gesetzt; die Salzlösung befand sich in dem ausserhalb aufgestellten Voltameter.

	Elektrolyt	Wärmeangabe des Calorimeters	Wärme der Säule entlehnt
Kaliumchromat	CrO_4K_2	20260 Cal.	93700 Cal.
Dichromat	$Cr_2O_7K_2$	16758	111200
Chromsäure	CrO_4H_2	23640	76800
Kaliumchlorochromat	CrO_2, Cl, OK	30480	42600

Das Calorimeter enthält das Voltameter; die Säule und der Thermorheostat befinden sich ausserhalb:

Elektrolyt	Wärmetönung im Voltameter
CrO_4K_2	3754 Cal.
$Cr_2O_7K_2$	8280
CrO_4H_2	22468
CrO_2, Cl, OK	558

Bei der Elektrolyse des Kaliumchromates entsteht am positiven Pole Dichromat unter Sauerstoffentwickelung. Das Kalium geht als Hydrat zum negativen Pole.

Um diesen Zersetzungsprocess zu erklären, muss man entweder annehmen, dass die zwei Kaliumatome zum negativen Pole gehen, indem sie das Radical CrO_4 zurücklassen, oder dass nur ein Atom Kalium sich trennt unter Zurücklassung des Radicals (CrO_2, OK, O). Im ersteren Falle würde das Radical CrO_4 zuerst auf Wasser reagiren, um Chromsäure zu geben, welche dann Dichromat bildet; im letzteren Falle würden zwei Radicale (CrO_2, OK, O) ein Atom Sauerstoff abgeben und sich durch das andere gegenseitig verbinden.

Die Kritik der erhaltenen Zahlen würde eine tiefer gehende Kenntniss über die Constitution der Körper voraussetzen, als wir sie bisher auf experimentellem Wege erlangt haben; allein es lässt sich darthun, dass die Resultate der Versuche eine hinreichende Uebereinstimmung mit den aus den Producten der Analyse berechneten Zahlen zeigen.

Das Voltameter mit CrO_4K_2 hat bei der

Elektrolyse entlehnt	93700 Cal.,	94823 Cal.
während das Dichromat bei seiner Bildung in der positiven Zelle entwickelt hat . .	1123 Cal.	

In der That ergiebt sich, wenn man von den Composanten $2(CrO_4H_2)$ und $2(HOK)$ ausgeht und das Theorem von BERTHELOT über die calorische Aequivalenz der chemischen Umwandlungen anwendet:

$CrO_4H_2 + 2\,HOK$ entwickelt	+11369 Cal.
$CrO_4K_2 + CrO_4H_2$	$+x$
Zersetzung des Dichromates	−12492,

wonach man die Gleichung hat:

$$11369 + x - 12492 = 0; \text{ also } x = 1123 \text{ Cal.}$$

Hiernach erfolgte im Voltameter eine Wärmezufuhr von 94823 Cal.

Zieht man andererseits von dieser Zahl die Bildungswärme

von 2 Mol. Chromat	22738 Cal.	91098 „
und die Bildungswärme von 1 Mol. Wasser (THOMSEN)	68360 „	
ab, so ergiebt sich		3725 Cal.,

eine Zahl, welche nicht sehr von der für das Kaliumchromat erhaltenen (3754 Cal.) abweicht.

Da das Chromat am positiven Pole Dichromat bildet, so sollte man annehmen, dass bei der Elekrolyse des Dichromates an dem genannten Pole eine noch weiter gehende Condensation, vielleicht die Bildung eines Kaliumtrichromates stattfinden könnte; allein es zeigte sich, dass die Stabilität dieses Salzes bei Gegenwart von Wasser zu gering ist, und dass dafür unter Sauerstoffentwickelung Chromsäure entsteht. Am negativen Pole reducirt das frei werdende Kalium das Dichromat wieder zu Chromat. Um die Zahlen für das Dichromat festzustellen, ist es nöthig, die Wärmetönung zu berechnen, welche bei der Umwandlung des Dichromates in Chromsäure auftritt. Nennt man die Bildungs- und Lösungswärme des Kaliumchromates x, die Bildungs- und Lösungswärme des Dichromates y, und die Bildungs- und Lösungswärme der Chromsäure z, während die Bildungswärme des Kalis 116800 Cal. ist, so hat man die Gleichungen:

$$Cr_2O_7K_2 + 2\,HOK = 2(CrO_4K_2) + H_2O : + 10246 \text{ Cal.},$$
$$CrO_4H_2 + 2\,HOK = CrO_4K_2 + 2\,H_2O : + 11369 \text{ „}$$

woraus sich die thermischen Gleichungen bilden:

$$y + 2 \times 116800 + 10246 - 2x - 68360 = 0$$
$$z + 2 \times 116800 + 11369 - x - 2 \times 68360 = 0,$$

und hieraus folgt: $2z - y = -41012$ Cal.

Andererseits findet bei der Einwirkung von Chromsäure auf das Kaliumdichromat keine beachtenswerthe Wärmeentwickelung statt.

Diese Beobachtungen gestatten nun die Elektrolyse des Kaliumdichromates zu erklären.

Entlehnung von Wärme an der Säule	+111210 Cal.	+ 121456 Cal.
Reaction des Kalis auf das Kaliumdichromat	+ 10246 „	
Andererseits Zerstörung des Dichromattypus u. Umwandlung desselben in den des Monochromates	— 41012 Cal.	— 109372 Cal.
Zersetzung von 1 Mol. Wasser . .	— 68360 „	
Differenz		12084 Cal.

Diese Zahl differirt allerdings beträchtlich von 8280; allein man muss bedenken, dass die Vielheit der Elemente, welche bei dieser Rechnung interveniren und nur annähernd genau sind, ihre Fehler in dem Schlussresultate vereinigen.

Chromsäure in verdünnter Lösung hat bei der Elektrolyse am positiven Pole Entwickelung von Sauerstoff und am negativen Pole Entwickelung von Wasserstoff unter Bildung von Chromchromat ergeben.

Kaliumchlorochromat endlich wurde in (CrO_2), Cl, O und K zersetzt; ersteres spaltete sich in CrO_3, welches sich mit Wasser verband, und in Chlor, welches sich in der Flüssigkeit der positiven Zelle löste; in der anderen Zelle reagirte das Kalium auf das Chromat und erzeugte Dichromat und Chlorkalium.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die elektrolytische Zersetzung der Chromate nicht mit der der alkalischen Sulphate zn vergleichen ist. (C. r. **87.** 15.)

Kleine Mittheilungen.

Stoffwanderungen in der vegetirenden Kartoffelpflanze, von Chr. Kellermann. Im Sommer 1875 wurden auf der Versuchsstation Münster Trockensubstanzbestimmungen von Kartoffeln während der ganzen Vegetationsperiode in wöchentlichen Abschnitten vorgenommen. Das hierbei gesammelte Material hat Vf. der chemischen Analyse unterworfen, und zwar bestimmte er in 9 von den wöchentlichen Probenahmen: Cellulose, Proteïn, Rohfett, stickstofffreie Extractstoffe, Reinasche, und in der letzteren die Phosphorsäure, das Kali und den Kalk. Er gewann hierdurch einen Einblick in die chemischen Umwandlungen und Wanderungen der wesentlichsten Bestandtheile der Kartoffel während ihrer Vegetation, von denen die folgende zusammenfassende Darstellung eine Vorstellung gewährt:

In den Saatknollen nehmen, wenn man einige Schwankungen ausser Acht lässt, sämmtliche Stoffe relativ zu; nur die stickstofffreien Extractstoffe zeigen von Probenahme zu Probenahme eine Abnahme; daraus geht hervor, dass die letzteren rascher auswandern, als alle übrigen Stoffe. Absolut genommen nehmen fast sämmtliche Bestandtheile ab; eine Ausnahme macht die Cellulose, von der sich erwarten lässt, dass sie nicht abnimmt. Die gefundenen Cellulosemengen schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen hin und her. Auffällig ist, dass die Menge des Kalkes fortwährend zunimmt, so dass in den Knollen der 14. Probe sich nahezu 6 Mal so viel Kalk findet, als in denen der ersten; dabei ist diese Zunahme eine so stetige und anscheinend gesetzmässige, dass der Schluss, der Kalk müsse bei der Wegführung der Reservestoffe irgend eine wichtige Rolle spielen, nicht zu gewagt erscheinen dürfte. Die Vermuthung, dass der Kalk in den alten Knollen als oxalsaurer niedergeschlagen werde, wurde durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. In den Stengeln und Blättern ist, was die relativen Stoffmengen anlangt, besonders bemerkenswerth ihr anfänglicher hoher Proteïngehalt; mit zunehmendem Alter werden Stengel und Blätter ärmer an Proteïn. Die stickstofffreien Extractstoffe zeigen in den Stengeln keine bestimmte Regelmässigkeit, in den Blättern nehmen sie continuirlich zu. Der Aschengehalt nimmt in Stengeln und Blättern bis zur 8. Probenahme zu, von da an ab. Kali und Kalk erreichen in der 8. Probenahme bei den Stengeln ebenfalls ihr relatives Maximum, welches die Phosphorsäure bereits in der 5. Probenahme aufweist. Der Kalkgehalt der Blätter nimmt von Anfang bis zu Ende zu, der Phosphorsäure- und Kaligehalt stetig ab. Was die absoluten Stoffmengen angeht, so zeigt die Cellulose in Stengeln und Blättern eine fortwährende Zunahme, die meiste Cellulose wird in den Stengeln, und zwar zwischen der 9. und 14.

Probenahme producirt. Ebenso nimmt die Kalkmenge von Anfang bis zu Ende zu; die grösste Kalkmenge wandert in die Blätter ein. Anders verhalten sich diejenigen Stoffe, welche dazu bestimmt sind, grösstentheils in die jungen Knollen übergeführt zu werden. Zwischen die 9. und 14. Probenahme fällt die Hauptproduction an organischer Substanz; in dieser Periode beginnt aber auch schon die massenhafte Rückwanderung organischer und mineralischer Stoffe in die rasch wachsenden jungen Knollen. Die Proteïnmengen erfahren von der 9. bis zur 14. Probenahme in Stengeln und Blättern bereits eine Abnahme. Dagegen zeigen die stickstofffreien Extractstoffe, obwohl bei der 14. Probenahme bereits $^7/_8$ ihrer in den jungen Knollen zur Ablagerung kommenden Menge sich dort befinden, bis dahin in Stengeln und Blättern keine Verminderung, sondern namentlich in den Stengeln eine ganz beträchtliche Zunahme, weil eben der durch die Wanderung in die jungen Knollen sich ergebende Ausfall an diesen Stoffen mehr als ausreichend durch die in den Blättern stattfindende Assimilation gedeckt wird. Erst in der 19. Probenahme ergiebt sich eine Abnahme für die stickstofffreien Extractstoffe der Stengel, in den Blättern scheinen sie bis zuletzt zuzunehmen. Die Menge der durch Aether extrahirbaren Stoffe nimmt in den Stengeln bis zur 14. Probenahme, in den Blättern bis zuletzt zu. Die Aschenbestandtheile nehmen in den Stengeln bis zur 9. Probenahme zu, von da an ab, ebenso verhalten sie sich in den Blättern, jedoch scheint hier gegen das Ende der Vegetation wieder eine hauptsächlich wohl der massenhaften Einwanderung von Kalk zuzuschreibende Vermehrung derselben stattzufinden. Die Kalimenge der Stengel zeigt von der 9. bis zur 14. Probenahme eine starke Verminderung, welche bis zur 19. Probenahme sich nur wenig mehr steigert. Die Phosphorsäure nimmt in den Stengeln erst zwischen der 14. und 19. Probenahme ab, während sie in den Blättern schon früher ihr Maximum erreicht hat. Das Verhältniss von Phosphorsäure u. Stickstoff ist in Knollen, Stengeln und Blättern ein sehr verschiedenes, obwohl es in den einzelnen Pflanzentheilen während der ganzen Dauer der Vegetation ziemlich constant ist. In den alten Knollen verhält sich die Menge der Phosphorsäure zu der des Stickstoffes im Mittel wie 1 : 1,78, in den jungen Knollen wie 1 : 1,51, in den Stengeln wie 1 : 2,9, in den Blättern wie 1 : 3,65. Daraus ergiebt sich, dass die stickstoffreichsten Pflanzentheile, die Blätter, verhältnissmässig am ärmsten an Phosphorsäure sind.

In den jungen Knollen ist, wie oben erwähnt, bis zur 14. Probenahme die Hauptmasse der stickstofffreien Extractstoffe bereits eingewandert, während das Proteïn zum grössten Theil erst später anzutreffen ist. Setzt man die in der 14. Probenahme für stickstofffreie Extractstoffe und für Proteïn gefundenen Gewichtsmengen gleich 100, so erhält man für die Zunahme dieser Stoffe in den jungen Knollen bis zur Reife folgende Verhältnisse: für stickstofffreie Extractstoffe 100 : 132, für Proteïn 100 : 217. Das Kali verhält sich bezüglich der Zeit seiner hauptsächlichsten Einwanderung ähnlich wie die stickstofffreien Extractstoffe, die Phosphorsäure ähnlich wie das Proteïn.

Die ganze Pflanze zeigt, was die relativen Stoffmengen anlangt, während der ganzen Vegetation, von einer einzigen Schwankung abgesehen, eine Zunahme im Cellulosegehalte. Eine mehr oder weniger regelmässige Zunahme und schliessliche Abnahme weisen auf: die Gesammtasche, welche bis zur 9., die Phosphorsäure, welche bis zur 5. Probenahme zunimmt, und Kali und Kalk, welche bei der 8. Probenahme ihr Maximum erreichen. Das Fett nimmt ziemlich regelmässig während der ganzen Vegetationszeit zu. Die stickstofffreien Extractstoffe nehmen von der 1. bis zur 8. Probenahme ab, von da an zu. Die Stickstoffmenge nimmt anfänglich in der Pflanze rascher zu, als die der Phosphorsäure, später, zwischen der 5. und 8. Probenahme, kehrt sich das Verhältniss um. Einen Einblick in die Verhältnisse der Stoffaufnahme und Wanderung bekommen wir ferner, wenn wir die absoluten Gewichtsmengen ins Auge fassen. Die anfängliche Abnahme an Trockengewicht während der Keimungsperiode kommt hauptsächlich auf Rechnung des Verbrauches von stickstofffreien Extractstoffen. Bei der fünften Probenahme hat die Pflanze die geringste Menge von Trockensubstanz und gleichzeitig von stickstofffreien Extractstoffen. Inzwischen haben Cellulose, Proteïn, Gesammtasche und Kalk schon beträchtlich zugenommen. Zwischen der 5. und 8. Probenahme findet eine starke Vermehrung des Trockengewichtes statt, während die Menge der stickstofffreien Extractstoffe nur langsam zunimmt. Die massenhafte Bildung von Cellulose und Proteïn lässt keinen grossen Ueberschuss von Baumaterial bestehen; Aschenbestandtheile, vor Allem Kali, wandern in grosser Menge in die Pflanze ein.

Nach der 9. Probenahme nimmt die Intensität der Assimilation noch immer zu; Proteïn und Cellulose sind allerdings zur grösseren Hälfte jetzt gebildet, von Aschenbestandtheilen ist ebenfalls mehr als die Hälfte aufgenommen und namentlich sind es Kali und Kalk, deren Menge von da ab nur wenig mehr zunimmt, um so massenhafter ist die Bildung der stickstofffreien Extractstoffe, Phosphorsäure wird ebenfalls noch in erheblicher Menge aufgenommen. Hierauf und auf die Ansammlung der Reservestoffe in den jungen Knollen richtet sich schliesslich die Hauptthätigkeit der Pflanze. (Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. in Erlangen Heft 9. 120; Naturf. 11. 229.)

Anfertigung von Metalloxyden in feiner Zertheilung von P. Weiskopf. Um Metalloxyde in sehr feiner Zertheilung zu erhalten, wie sie bei der Fabrication von Emails und Glasuren von besonderem Werthe sind, empfiehlt der Vf. die Benutzung von Metallresinaten, welche man frisch bereitet, auf eine glühende, eiserne Platte bringt, entzündet und unter reichlicher Luftzuführung verbrennen lässt. Die Masse bläht sich auf und der rückständige Schwamm besteht aus dem reinen, höchst fein zertheilten Metalloxyde. Um beispielsweise Eisenoxyd zu erzeugen, stellt man

durch Sättigung von Salpetersäure mit reinen Drahtstiften eine möglichst concentrirte Eisenbeize her. Andererseits schmelzt man in einer Porcellanschale ein Quantum Colophon und rührt unter das geschmolzene Harz allmälig so viel von der Eisenbeize, als dasselbe aufzunehmen vermag. Es entsteht eine dunkelbraune zähe Masse, welche man auf ein entsprechend geräumiges, über Kohlenfeuer im Freien oder unter gut ziehenden Schornstein befindliches Eisenblech spachtelt. Sie entzündet sich entweder von selbst oder wird entzündet und abbrennen gelassen. Als Rückstand bleibt ein lockerer rothgelber Schwamm, dem man durch weiteres Glühen beliebig dunklere Nüancen geben kann. Auf dieselbe Weise lassen sich die Oxyde anderer Metalle erzeugen und ist das Verfahren besonders zur Darstellung von Kupfer-, Chrom-, Uran-, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxyd zu empfehlen. (Pol. Notizbl. 33. 214.)

Gehalt der Zucker an Zuckerstoff, von MAUMENÉ. Reine Glykose gährt nach der Formel $C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O$, wobei nach Versuchen von LAVOISIER, THÉNARD u. A. ein Verlust von 4—6 Hundertstel stattfindet durch Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure. Nimmt man als Mittelwerth 5 p. c. Verlust an, so geben 180 kg Glykose 87,4 Alkohol anstatt 92,0. Bei einer Temperatur von +15° ist die Dichte des Alkohols 0,7947. Berücksichtigt man dies alles, so ergiebt sich, dass 1 kg Glykose 485,56 g oder 0,611 l Alkohol liefert. Hinzuzufügen ist noch, dass 100 Thle. Glykose 95 Thln. gewöhnlichem oder normalem Zucker entsprechen. 95 kg dieses Zuckers werden ebenso viel Alkohol geben wie 100 kg Glykose. (Arch. Pharm. [3] 12. 450.)

Ueber die Verwendung des Tannins bei Trinkwasser-Untersuchungen, von R. BÖTTGER. Verf. hat nach diesem zuerst von HAGER, LEFORT u. A., dann neuerlich wieder von KÄMMERER (1877. 24) empfohlenen Verfahren, durch welches sich das Vorhandensein von Schleimalgen im Wasser darthun lässt (1877. 687) eine Anzahl von Brunnen in Frankfurt a. M. untersucht und fast überall einen Gehalt an Schleimalgen constatiren können. In sehr bedeutender Menge wurde diese Verunreinigung in Wasser nachgewiesen, welches aus Brunnen geschöpft war, die in unmittelbarer Nähe des alten Friedhofes lagen. Aber nicht minder, obwohl zum Theil in etwas geringerem Grade, unrein, erwies sich mittels der Tanninprüfung das Wasser einer sehr grossen Anzahl von in Mitte der Stadt gelegenen öffentlichen wie Privatbrunnen, während das Wasser der Wasserleitung keine Spur solcher Reaction zu erkennen gab. Jedes Wasser, welches durch Tannin in erheblichem Grade Trübung erleidet, muss nach KÄMMERER zum Gebrauche als Trinkwasser unbedingt für gefährlich gelten. Für die Beurtheilung erscheint es gleichgültig, ob ein Niederschlag oder eine Trübung durch eine Tanninlösung sofort oder erst nach längerer Zeit entsteht, weil die Zeitdauer bis zum Eintritte oder zur Vollendung der Fällung weniger von der Natur des durch Tannin fällbaren Körpers, als von die Fällung hemmenden anderweitigen im Wasser gelösten Stoffen abhängt. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1876/77. 17.)

Ein neues, ausserordentlich empfindliches Reagens auf Nickelsalze, von R. BÖTTGER. Als solches erweist sich eine wässerige Lösung von xanthogensaurem Kali. Eine kaum wägbare Spur eines in Lösung befindlichen Nickelsalzes giebt sich bei Zusatz genannten Xanthogenats durch intensive Gelbfärbung, resp. gelben Niederschlag zu erkennen, welche bei fernerem Zusatze einiger Tropfen Aetzammoniaks nicht verschwindet, Kupfersalze werden von gedachtem Reagens zwar in ganz gleicher Weise afficirt, indess sieht man die gelbe Farbe, resp. den gelben Niederschlag, bei Zusatz von Ammoniakwasser augenblicklich wieder verschwinden. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankfurt a. M. 1876/77. 22.)

Ueber das elektrolytische Verhalten eines Gemisches von Eisenchlorid und Ferridcyankalium, von R. BÖTTGER. Es lässt sich leicht experimentell nachweisen, dass ein Gemisch einer verdünnten wässerigen Lösung von Eisenchlorid u. Ferridcyankalium bei seinem elektrolytischen Verhalten durch das Auftreten der geringsten Spur von Wasserstoffgas momentan Berlinerblau (Eisencyanür-Cyanid) abscheidet. Taucht man nämlich in ein solches Gemisch von Eisenchlorid u. Ferridcyankalium z. B. ein blankes Stück Neusilberblech, und berührt dies inmitten der Flüssigkeit mit einem Zinkstäbchen, so sieht man innerhalb weniger Minuten das Neusilberblech sich mit einem prachtvollen blauen Ueberzuge von Berlinerblau kleiden. (Jahresb. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1876/77. 23.)

Technische Notizen.

Die Prüfung der Körperfarben auf ihren Werth, von M. REIMANN. Man verschafft sich zunächst eine Farbe von unzweifelhafter Reinheit. Diese stellt man sich selbst her oder bezieht sie aus einer reellen chemischen Fabrik. Die Typusfarbe wird stets dunkler sein, als die zu prüfende. Man wäge von der Typusfarbe wie von der zu prüfenden je 10 g ab und lege beide abgewogene Quanten auf je ein Stück glattes weisses Papier. Zu der dunkleren Typusfarbe fügt man messerspitzenweise so lange reines Zinkoxyd (Zinkweiss) unter stetem Umarbeiten, bis die Nüance der Typusfarbe der Nüance der zu prüfenden genau entspricht. Dieser Punkt ist nicht schwer zu

treffen. Die so verdünnte Typusfarbe wägt man nun wieder. Durch das gefundene Gewicht erhält man einen directen Anhalt zur Bestimmung des Werthes der zu prüfenden Farbe. Angenommen, die 10 g der Typusfarbe wären nach Ausführung des Versuches vermehrt auf 12,5 g, so mussten 12,5 g bis 10 g = 2,5 g Zinkweiss zugefügt werden, um der Typusfarbe die Intensität der zu prüfenden zu geben. Es verhält sich nun die Güte der Typusfarbe zu der der zu prüfenden wie 12,5 : 10 d. h. man gebraucht 125 Theile der zu prüfenden Farbe, um dasselbe auszurichten, wie mit 100 Theilen der Typusfarbe, oder die zu prüfende Farbe enthält 80 p. c. reinen Farbstoff. Zur Verdünnung wurde deshalb Zinkweiss angewendet, weil dasselbe verhältnissmässig wenig schwer ist, die Unterschiede also weit klarer zu Tage treten, als beispielsweise bei dem weit schwereren Bleiweiss. Das reine Zinkoxyd erscheint auch vollkommen weiss, während andere zu gleichem Zwecke in Vorschlag kommende Präparate, schwefelsaurer Baryt etc. stets eine mehr graue Farbe haben und die Nüance der Typusfarbe beeinträchtigen. — Um weisse Farben auf ihren Werth zu prüfen, wendet man sogen. Frankfurter Schwarz, gereinigten Kienruss an. 10 g Kienruss mischt man mit 10 g des Typusweiss. Dies ergiebt eine bestimmte Nüance Grau. Einer abgewogenen Quantität von 10 g Russ fügt man von dem zu prüfenden Weiss soviel hinzu, dass die gleiche Grau-Nüance entsteht. Der Vergleich der verbrauchten Mengen der zu prüfenden weissen Farbe mit den angewendeten 10 g des Typusweiss ergiebt den Werth der zu prüfenden weissen Farbe. Sollte der zu prüfende Farbstoff intensiver sein als die Typusfarbe, so ergiebt das Verfahren den Grad der Mehrwerthigkeit, gleichzeitig aber auch, dass der gewählte Typusfarbstoff kein reiner Farbstoff ist. (Reimann's Färberztg. 9. 261.)

Das Salzlager bei Aschersleben, von L. Ramdohr. Bei der ausserordentlichen Bedeutung, welche die in jüngster Zeit in der Nähe von Aschersleben beendigten Bohrarbeiten und der durch dieselben geführte Nachweis über die weite Erstreckung des bisher nur bei Stassfurt und Westeregeln bekannt gewordenen Kalisalzlagers für die chemische Grossindustrie u. die Landwirthschaft haben, dürfte ein kurzer Bericht über die bis jetzt erzielten Resultate nicht unwillkommen sein. Die Bohrarbeiten wurden auf den Rath des Vf's. im Sommer 1876 von der „Continental Diamond Rockboring Company, Limited" zu London (Centralbureau Leipzig, Wintergartenstrasse 8) unternommen und mit Anwendung der dieser Gesellschaft eigenthümlichen Bohrmethode mit einer Schnelligkeit und Sicherheit durchgeführt, von der man in deutschen technischen Kreisen bis vor einigen Jahren wohl kaum eine Vorstellung gehabt hat. Die erzielten Bohrresultate sind gerade in Bezug auf die Salzlagerung von einer Sicherheit und Genauigkeit, welche das bei allen derartigen Bohrungen bisher angewandte Freifallbohrer-System durchaus vermissen liess.

Diese unzweideutigen Ergebnisse der Aschersiebener Bohrungen haben nun gezeigt, dass die Voraussetzungen, auf welche hin diese Arbeiten unternommen wurden, im vollsten Maasse berechtigt waren; sie haben bewiesen, dass die bisherigen Aufschlüsse in Stassfurt-Leopoldshall, Neustassfurt (Loederburg), Tarthun und Westeregeln sich ausschliesslich am Rande einer mächtigen Kalisalzablagerung bewegen, und dass letztere als eine Becken- oder Muldenausfüllung zu betrachten ist, welche sich ohne Unterbrechung auf eine Länge von 30 km und eine Breite von 15 km erstreckt. Fasst man sämmtliche früheren Aufschlüsse, die jüngsten Aschersiebener Bohrungen und die allgemeinen geognostischen Verhältnisse des betreffenden Theiles von Norddeutschland zusammen, so darf man zunächst das Vorhandensein eines ungeheuren Steinsalzlagers annehmen, welches aus dem ehemals Hannöverschen über das Braunschweigische sich in einer Längsrichtung heruntersieht, welche durch eine etwa von Celle nach Cönnern a. S. gezogene Linie annähernd genau dargestellt werden dürfte. Während der nordwestliche Theil dieses Steinsalzlagers sich mächtiger ausbreitet, hat dasselbe in seinem südöstlichen Theile sich ohne Zweifel für seine Bildung mit einem um Vieles schmäleren Becken begnügen müssen, welches auf der einen Seite durch die Ausläufer des Harzes, auf der entgegengesetzten Seite aber durch die in der Nähe von Magdeburg auftretenden Culmbildungen seine äusserlich merkbare Begrenzung finden dürfte. In diesem schmäleren Gebiete nun hat über dem Steinsalze die Eintrocknung der aus dem Steinsalzbildungsprocesse übrig gebliebenen Mutterlaugen stattgefunden, und zwar in der naturgemäss nothwendigen Weise, dass die Eintrocknung vom Rande des Beckens aus nach der Mitte zu vorgeschritten ist. Demgemäss ist die Mächtigkeit der Kalisalze am Beckenrande gering, nimmt aber nach dem Muldentiefsten ziemlich regelmässig zu. Schematisch lässt sich ein Querprofil durch das Kalibecken durch nachstehende Figur darstellen: ⌣

Die bekannten Aufschlüsse führen auf folgende Begrenzung des Kalisalzbeckens hin: schmale Seite in NW., ungefähr bei Kroppenstedt und Westeregeln; die entgegengesetzte schmale, halbkreisförmig gebogene Seite in SO., zwischen Giersleben und Schackenthal; die eine lange Seite wird durch eine von Westeregeln oder Egeln über Tarthun, Aschersleben, Leopoldshall u. Osmarsleben, die andere, ihr ungefähr parallele durch eine von Gross-Schierstedt über Aschersleben, Friedrichsaue nach Heteborn gezogene Linie gebildet.

An der nordwestlichen Grenze des Kalibeckens liegt unzweifelhaft eine steile Aufkippung des Ausgehenden vor, während die anderen Beckenufer regelmässigeres Einfallen zeigen. So weit der Beckenrand bei Stassfurt bergbaulich bekannt geworden ist, beträgt das Einfallen der Kalisalze im Grossen und Ganzen etwa 30° oder wenig darüber, am südöstlichen Rande dagegen, nördlich von Gross-Schierstedt (nach Ausweis der Bohrlöcher I und IV), nur noch etwa 13°, bei Aschersleben (nach Ausweis der Bohrlöcher III und IV) und weiter in nordwestlicher Richtung hinauf bis Wils-

leben-Winningen (Bohrloch V) sogar nur etwa $5^1/_2{}^0$. Es lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der ganze südwestliche Beckenrand in dieser ausserordentlich regelmässigen und für den zu errichtenden Bergbau günstigen Weise bis an den Hakelwald verläuft; vielleicht schon unter diesem, jedenfalls aber nördlich von demselben ist wiederum eine steile Aufrichtung des Ausgehenden zu erwarten.

Innerhalb des durch die Diamantbohrung und deren aus markscheiderischen Berechnungen sich ergebenden Consequenzen aufgeschlossenen Theiles des Kalisalzbeckens zeigt sich, entsprechend dem Einfallwinkel, eine ganz constante Zunahme der Mächtigkeit des Kalisalzlagers, welche, wenn sie in gleichem Maasse nach dem Beckentiefsten sich fortsetzt, in dem noch nicht beendeten Bohrloche V in Winningen eine bisher nicht bekannte Höhe erreichen muss.

In ganz ähnlicher Weise, wie das eigentliche Kalisalzlager, zeigt sich auch die Gestaltung der dasselbe überlagernden jüngeren oder secundären Steinsalzbildung. Dieselbe scheint nirgends bis an das äusserste Ausgehende der Kalisalze heranzureichen, sondern sich in einer gewissen Entfernung von und ziemlich parallel mit diesem Ausgehenden zu halten. Ihre Mächtigkeit ist aber wie die Bohrungen der Continental Diamond Rockboring Company nachweisen, überall annähernd proportional der Mächtigkeit der Kalisalze und nimmt ebenfalls mit dem Einfallen zu.

Nimmt man die Mächtigkeit des bauwürdigen Ausgehenden der Kalisalze zu 2 m an, so zeigt sich z. B. auf dem südöstlichen kursen Flügel bei 400 m Entfernung von dieser Grenze und bei 17,5 m mächtigem Kalisalzlager das überlagernde Steinsalz noch gar nicht, während es bei einem von diesem Punkte aus nach dem Fallenden zu angesetzten und vom Kalisalz-Ausgehenden ca. 1000 m entfernten Bohrloche bei 34 m mächtigen Kalisalzen schon 22 m mächtig auftritt. In der Nähe von Aschersleben zeigt sich das jüngere Steinsalz bei 650 m Entfernung vom Kalisalz-Ausgehenden 12 m, bei ca. 1200 m Entfernung aber schon 37 m mächtig. Am mächtigsten aber ist dies jüngere Steinsalz in dem (etwa 3900 m vom Kalisalz-Ausgehenden entfernten, noch nicht beendeten) Winninger Bohrloche angetroffen worden. Die Mächtigkeit des jüngeren Steinsalzes beträgt hier nicht weniger als 124 m, einschliesslich einer 9 m mächtigen Einlagerung von rothen Letten mit Gypseinschlüssen.

Dies jüngere Steinsalz ist theils röthlich gefärbt und von Anhydritschnüren durchzogen, theils durchaus farblos und frei von Anhydrit, überhaupt fast chemisch reines Chlornatrium. In Winningen hat man dieses reinste Kochsalz 22, bei Aschersleben 17 m mächtig angetroffen. Dasselbe ist selbstverständlich sowohl als Speisesalz, als auch für chemisch industrielle Zwecke höchst werthvoll.

Werfen wir schliesslich noch einen Blick auf den technischen und industriellen Werth der bei Aschersleben bewirkten Aufschlüsse, so finden wir, dass von dem grossen Kalisalzbecken, dessen Begrenzung wir weiter vorn angedeutet haben, für die nächste Zeit besonders derjenige Theil von Wichtigkeit ist, welcher mit der von Aschersleben nach Halberstadt einerseits, und von Aschersleben nach Güsten andererseits führenden Eisenbahn parallel und in der Nähe dieser Eisenbahnlinien liegt, und hier gleichzeitig von Aschersleben und Königsaue, eventuell Frohse und Nachterstedt auf dem kürzesten Wege mit Kohlen versorgt werden kann. Ausser den bereits vorhandenen, die werthvollsten Kalisalze einschliessenden Muthungen stehen der „Mineral Salts Production and Moorlands Reclamation Company", in deren Besitz inzwischen die durch die vorerwähnte Diamantbohrgesellschaft erworbenen Grubenfelder übergegangen sind, noch so weite, sich an die Eisenbahn anlehnende, mit den werthvollsten und bequem zu gewinnenden Kalisalzen ausgestattete Gebiete zur ganz alleinigen Verfügung, dass man das von ihr beherrschte Terrain auf mindestens eine Quadratmeile oder etwa 56 Millionen Quadratmeter schätzen und somit annehmen darf, dass die Gesellschaft im Besitze des grössten und am regelmässigsten gestreckten Kalilagers der Welt sei. Rechnet man für dieses Gebiet die Durchschnittsmächtigkeit der Kalisalze nur zu 35 m, nimmt man ferner an, dass 1 cbm = 35 Ctr. Salz enthält und endlich, dass von dem genannten Lager nur die Hälfte bergbaulich gewonnen werde (während die andere Hälfte als Sicherheitspfeiler etc. stehen bleibt), so ergiebt sich die förderbare Menge der Kalisalze in dem jetzigen und künftigen Felde der Mineral Salts Production and Moorlands Reclamation Company auf $\frac{56000000.35.35.}{2}$ = 34300 Mill. oder rund 34 Milliarden Centner.

Mit der Ausbeutung dieses Salzlagers soll in kürzester Zeit begonnen u. zunächst mit dem Abteufen des Schachtes angefangen werden. Die Gesellschaft beabsichtigt zwar den Bau neuer Fabriken bei Aschersleben, aber es wird andererseits auch der Plan reiflich erwogen, vorhandene Stassfurter Fabriken anzukaufen, wenn solche zu verhältnissmässig billigen Preisen zu erwerben sind. (Chemiker-Ztg. 1878. 209; Pol. Notizbl. 33. 193.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 39. **Chemisches** 25. September 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermische Bildung des Phosphor- und Arsenwasserstoffes, von J. Ogier. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

W. Siemens, Ueber *Telephonie*. (Wiedemann's Annalen [N. F.] **4**. 485.)

A. Ritter, *Temperaturfläche der Kohlensäure*. (Wiedemann's Annalen [N. F.] **4**. 550.)

F. Braun, Ueber *unipolare Elektricitätsleitung*. (Wiedemann's Annalen [N. F.] **4**. 476.)

H. Herwig, Ueber *die zur vollen Ladung einer condensatorischen Platinwasserzelle erforderliche Elektricitätsmenge* und über die *Distanz der Moleküle im flüssigen Wasser*. (Wiedem. Ann. [N. F.] **4**. 465.)

M. Kirmis, Zur *Wanderung der Jonen*. (Wiedemann's Ann. [N. F.] **4**. 503.)

Berthelot, *Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse*. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 354; C.-Bl. 1878. 153.)

M. Süss, Ein einfacher *Aufsatz für Exsiccatoren*. Die Glocke ist mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in welchem ein an seinem unteren Ende seitlich schwach umgebogenes dünnes, einige Centimeter langes Glasrohr steckt, das sich dicht oberhalb des Korkes zu einer Kugel erweitert. Diese ist zur Hälfte mit Glasperlen gefüllt und das erwähnte Rohr ist innerhalb der Glocke durch den Kork eines kleinen Fläschchens gesteckt, welches etwas conc. Schwefelsäure enthält. Der Kork ist seitlich mit einem rinnenförmigen Einschnitte versehen, so dass die Luft in die Flasche treten kann. Bringt man nun unter den Exsiccator einen heissen Tiegel, so wird durch Ausdehnung der Luft die Schwefelsäure in die Kugel hinaufgedrängt (woselbst die Glasperlen ein Verspritzen verhüten) und dann erst kann Luft austreten. Nach dem Abkühlen wird erst die Schwefelsäure in das Röhrchen durch die äussere Luft zurückgedrängt und dann tritt diese, indem sie die Schwefels. in feinen Blasen passirt und völlig trocken wird, ein. (Z. anal. Chem. **17**. 319.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot, Ueber die *Stabilität des Ozons*. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 361; Centralbl. 1878. 146.)

J. B. Hannay, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Schwefel*. (J. Chem. Soc. **33**. 284; C.-Bl. 1878. 514.)

A. E. Menke, Ueber *Salze des Stickoxyduls*. Durch Schmelzen von Natriumnitrat mit Eisenfeilspähnen hat Verf. das Natriumsalz des Stickoxyduls dargestellt. Bei Anwendung von Zink statt Eisen bildet sich das Salz nicht. Es ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt in weissen Nadeln und hat die Zusammensetzung $NaNO.3H_2O$. Das Silbersalz ist schon von Divers (1871. 460) dargestellt und analysirt worden. (Chem. N. **37**. 270.)

J. H. Long, Ueber die *Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohle*. Völlig gereinigte Holzkohle wurde in einem Porcellanrohre zum Glühen erhitzt und Wasserdampf hindurch geleitet. Das ausströmende Gasgemisch liess sich entzünden und brannte mit ruhiger Flamme. Jede halbe Stunde wurde eine Probe des Gases aufgefangen und analysirt. Die volumetrische Zusammensetzung von 7 derartigen Proben ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Wasserstoff	52,91	53,69	59,96	63,53	64,20	64,22	64,87
Kohlensäure	19,92	24,39	26,84	30,16	30,26	30,69	30,93
Kohlenoxyd	26,91	21,55	13,20	6,14	5,09	4,80	9,95
Stickstoff	0,26	0,37	—	0,17	0,45	0,29	0,25.

In den ersten Analysen tritt eine Abweichung auf, welche auf den ersten Blick schwer zu erklären scheint; es sollten nämlich für jedes Volum Kohlensäure zwei Volum Wasserstoff und für jedes Volum Kohlenoxyd ein Volum Wasserstoff vorhanden sein. Man sieht, dass dies nicht der Fall, sondern zu wenig Wasserstoff oder zu viel Kohlensäure und Kohlenoxyd gefunden wurde. Versuche, die Vf. zur Erklärung dieses Umstandes ausführte, haben ergeben, dass der Ueberschuss an Oxyden des Kohlenstoffes aus der Kohle selbst herstammt in Folge der von ihr absorbirten Gase; ob letztere Sauerstoff oder Kohlensäure sind, muss zunächst unentschieden bleiben. Mag man nun diesen Ueberschuss an Kohlensäure mit berücksichtigen oder in Abzug bringen, so zeigen sich keine einfachen Volumverhältnisse zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd. Deutlich aber tritt der Einfluss der Quantität der Kohle auf die Bildung des Kohlenoxydes hervor, das in dem Maasse stetig abnimmt, wie die Kohle oxydirt wird. Daraus scheint hervorzugehen, dass durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle zunächst Kohlensäure entsteht, welche erst durch die weitere Einwirkung der überschüssigen Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wird: $2H_2O + C = 2H_2 + CO_2$; $CO_2 + C = 2CO$. Sobald aber das so entstandene Kohlenoxyd mit überschüssigem Wasserdampfe in Berührung kommt, so muss eine dritte Reaction eintreten: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. In Wirklichkeit gehen unzweifelhaft fortwährend alle drei Reactionen nebeneinander vor sich. (Ann. Chem. **192**. 288.)

C. F. Cross und **S. Suguira**, *Einwirkung der Halogene bei höherer Temperatur auf Metalloxyde.* Die Vff. haben die Einwirkung der Halogene auf Bleioxyd studirt, indem sie dasselbe entweder in einer Mischung von Halogen und Luft oder in reinem Halogen erhitzten. Die mit Brom und Chlor erhaltenen Producte waren bei der Versuchstemperatur flüssig; mit Jod entstand ein unschmelzbares Pulver. Bemerkenswerth ist die Constanz des Procentgehaltes an rückständigem Sauerstoffe in den Producten beider Versuchsreihen:

	Halogen	Halogen und Luft	Verhältniss
Jodverbindungen	4,12 p. c.	5,63 p. c.	1 : 1,3
Bromverbindungen	1,43	2,14	1 : 1,5
Chlorverbindungen	1,76	1,25	1 : 1,8.

Die Einwirkung von Jod bei Gegenwart von Sauerstoff auf Oxyde und Carbonate von alkalischen Erden ist insofern interessant, als nicht wie beim Blei Oxyjodide, sondern Perjodate entstehen; es wurden so das Kalium- und Calciumjodat dargestellt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff findet keine Fixation von Jod durch die alkalischen Erden statt. (Chem. News **37**. 270.)

Knapp und **P. Ebell**, Ueber das *Ultramarin*. Aus den Beobachtungen der Vff. über die Bildung der Ultramarinmutter und über das Blaubrennen gehen folgende, zum Theil bekannte Bedingungen hervor: 1. Es sind keine fest bestimmten und unverrückbaren Gewichtsverhältnisse der Mischungsbestandtheile erforderlich; sie lassen im Gegentheile Verschiebungen in weitem Spielraume zu. 2. Es ist unerlässlich, dass sowohl Thonerde als Kieselsäure durch den Glühprocess in den Zustand chemischer Aufschliessung versetzt werden. 3. Der Zusatz von Soda muss gross genug sein, dass sich neben dem durch Aufschliessung entstehenden Silicate noch hinreichend Schwefelnatrium bilden kann. 4. Die Ultramarinmutter muss in jedem Falle einer reichlichen Entwickelung von Schwefelwasserstoff fähig sein. 5. Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind keine integrirenden Bestandtheile weder der Ultramarinmutter, noch des blauen Ultramarins. 6. Eine Bildung von Schwefelaluminium findet bei dem Glühprocesse nicht statt. 7. Die Mischungsbestandtheile müssen so fein zertheilt u. so innig gemengt sein als irgend möglich, wenn ein homogenes Product und daraus ein gleichmässiges Blau erfolgen soll. 8. Die Temperatur beim Glühen (Brennen) des Gemisches muss zur vollkommenen Aufschliessung des Thones und zur Bildung von Schwefelnatrium genügen, darf aber nie bis zu dem Grade einer stärkeren Sinterung, oder gar bis zur Schmelzung steigen. Mit Eintritt der letzteren hört die Fähigkeit des Productes, Blau zu bilden, absolut auf. 9. Zur Bildung von Ultramarinmutter ist ein Stunden lang fortgesetztes Glühen erforderlich; sie findet nicht durch momentane Einwirkung statt. 10. Die Umwandlung der Ultramarinmutter in Blau erfolgt durch Einwirkung von Säureanhydriden (Chlor) bei einer mässigen Glühhitze; sie findet stets unter Abscheidung von freiem Schwefel und Bildung eines entsprechenden Natronsalzes statt. (Pol. Journ. **229**. 69. 173.)

L. F. Nilson und **O. Pettersson**, Ueber Darstellung, spec. Gewicht, Atomvolum und Atomwärme des *Berylliums*. (Wiedemann's Annal. [N. F.] **4**. 554; C.-Bl. 1878. 275.)

Wilh. Suida, Ueber das *Verhalten des Eisenoxydes bei hohen Temperaturen.* Verf. ist durch seine Versuche zu folgenden Ergebnissen gelangt. 1. Beim Glühen des Eisenoxydes bei der Hitze des Bunsen'schen Brenners entsteht kein Eisenoxydul, wenn die Wirkung reducirender Substanzen ausgeschlossen ist. 2. Beim Glühen von Eisenoxyd, sowie von Eisenoxyd enthaltenden Silicaten bei lebhafter Rothgluth oder beginnender Weissgluth tritt Bildung von Eisenoxydul auf, auch wenn die Glühung in einem Strome reinen Stickstoffes bei Ausschluss reducirender Substanzen vorgenommen wird. 3. Beim Zusammenschmelzen von Eisenoxyd, sowie von Eisenoxyd enthaltenden Silicaten mit Borax oder Glas wird ein Theil des Eisenoxydes in Oxydul verwandelt, auch dann, wenn das Erhitzen in einem Strome reinen Stickstoffes oder reiner Kohlensäure vorgenommen wird. 4. Wenn Eisenoxyd mit Borax in einer Atmosphäre von Sauerstoff geschmolzen wird, so ist die Bildung von Eisenoxydul sehr gering. Aus diesen Versuchen geht in Uebereinstimmung mit Rammelsberg (Z. d. d. geol. Ges. 1872. 69) hervor, dass die von Hermann (Handb. der anal. Chem. von Rose, 6. Aufl. 2. 699) vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten nicht verwendbar ist. (Z. anal. Chem. 17. 211.)

A. und G. de Negri, Ueber einen an *Indium reichen Galmei.* Der Galmei von Oneta (Provinz Bergamo) ist wegen seines grossen Gehaltes an Indium als Material zur Darstellung dieses Elementes empfehlenswerth. (Gazz. chim. 8. 120; Ber. Chem. Ges. 11. 1249.)

Dumas, Ueber die *Gegenwart von Sauerstoff in metallischem Silber.* (Ann. Chim. Phys. [5] 14. 289; C.-Bl. 1878. 138.)

Kasanzeff, *Zusammensetzung der flüssigen Goldamalgame.* (Ber. Chem. Ges. 11. 1255.)

4. Organische Chemie.

Lermontoff, Ueber die Einwirkung von Kalk, Zinkoxyd oder Magnesia auf Gemische von Isobutylen, resp. Isodibutylen mit Trimethylcarbinoljodür. Hierbei entstehen Isodibutylen, C_8H_{16}, und Isotributylen, $C_{12}H_{24}$. (Ber. Chem. Ges. 11. 1256.)

R. Anschütz und **L. Kinnicutt,** *Addition von Bromwasserstoff mittels einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig.* (Ber. Chem. Ges. 11. 1221.)

Bogomolez, Darstellung von *Trimethylenbromür.* (Ber. Chem. Ges. 11. 1257.)

W. Sorokin, *Oxydation des Diallyls mit Chromsäuremischung.* Hierbei entstehen Kohlensäure und Essigsäure. (Ber. Chem. Ges. 11. 1257.)

Flawitzky, Ueber den *Propylenglykol.* Derselbe siedet bei 185,3° (Wurtz: 188—189°), wird durch Chromsäuremischung ausschliesslich zu Essigsäure oxydirt u. giebt mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure nur Propylaldehyd. (Ber. Chem. Ges. 11. 1256.)

Pawlow, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Tetramethyläthylenglykol.* Hierbei wird Pinakolin erhalten, welches bei der Oxydation Trimethylessigsäure giebt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1258.)

L. Balbiano, Ueber *β-Chlorbuttersäure* und deren Derivate. (Gazz. chim. 8. 90; C.-Bl. 1878. 276.)

R. Schiff, Ueber *Nitroso-* und *Oxynitrosofurfurin.* (Gazz. chim. 8. 76; Ber. Chem. 11. 1250.)

G. Harrow, Ueber *Pyrotritar- und Carbopyrotritarsäure.* Vf. verseifte Diacetosuccinäther mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt eine krystallinische Substanz, gemischt mit einem Oele. Letzteres wurde durch Destillation getrennt und getrocknet. Es siedete bei 208—209°, ergab die Formel $C_9H_{12}O_3$ und wurde durch verdünnte Natronlauge in Alkohol und eine Säure $C_7H_8O_3$ (Schmelzp. 135°) zerlegt. Letztere ist die *Pyrotritarsäure* von Wislicenus und Stadnicki (1869. 377). Die krystallinische Substanz bestand aus einer bei 230° schmelzenden, aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirenden Säure von der Formel $C_9H_8O_5$ und einem Aether dieser Säure, welcher in seideglänzenden, bei 81—82° schmelzenden Tafeln krystallisirt; sie ist *Carbopyrotritarsäure.* Beim Erhitzen entwickelt sie Kohlensäure und hinterlässt Tritarsäure. Die Reactionen, welche bei der Verseifung des Diacetosuccinäthers vor sich gehen, sind demnach:

$$C_{12}H_{18}O_6 + H_2O = C_9H_8O_3 + 2C_2H_5HO$$
$$C_{12}H_{18}O_6 + H_2O = C_9H_{12}O_3 + CO_2 + C_2H_5HO + H_2O.$$

Schliesslich bespricht Vf. die Constitution der beiden Säuren. (Chem. N. 37. 270.)

H. Byasson, Ueber das *Trichloracetal.* Von den gechlorten Acetalen ist das Trichloracetal am wenigsten bekannt. Lässt man Chlor auf starken Aethylalkohol bei 75° einwirken, so bestehen die Hauptproducte aus Chloraläthylat, Chloralhydrat, Aethylchlorid, Chlorwasserstoff, gechlorten Acetalen und darunter hauptsächlich aus Trichloracetal. Aus dieser Mischung wurde das letztere abgeschieden. Wegen der unvermeidlichen Verluste beim Waschen und fractionirten Destilliren muss man mindestens 500 l Alkohol nehmen, um 1 l hinreichend reines Trichloracetal zu erhalten. Dasselbe ist eine klare bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche. Siedep. 197°, spec. Gew. 1,288. In Wasser löst es sich sehr schwer (kaum 5 g im Liter), mischt sich dagegen in allen Verhältnissen mit Alkohol,

Glycerin, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol; es brennt mit russender grün geränderter Flamme, und unter den Verbrennungsproducten tritt reichlich Salzsäure auf. Im Lichte scheint es sich nicht zu verändern, aber über 200° erhitzt zersetzt es sich theilweise und enthält dann Chloralanhydrid. Mit Schwefelsäure zersetzt es sich beim Erwärmen ebenfalls in Chloralanhydrid, welches entweicht, und in schwarze Producte, welche in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Ueber 150° entwickeln sich Kohlenwasserstoffe. Ein Versuch mit 500 g Trichloracetal und 1500 g conc. Schwefelsäure gab 328 g Chloralanhydrid, während die Rechnung 333 g verlangt. Durch starke alkalische Lauge wird das Trichloracetal selbst beim Erwärmen nicht angegriffen, heftig dagegen durch rauchende Salpetersäure bei 80°; hierbei entwickeln sich gechlorte Producte, unter denen sich jedenfalls Trichloressigsäure befindet. Wird Chloralalkoholat bei 80° der Einwirkung eines Chlorstromes unterworfen, so entstehen Chloralhydrat, Chlorwasserstoff, Aethylchlorid und Trichloracetal. Betrachtet man mit Berthelot das Acetal als den Aether des Aldehyds: $(C_4H_4)(C_4H_4O_2)[C_4H_6O_2]$, so kommt dem Trichloracetal die Formel $(C_4H_4)(C_4HCl_3O_2)[C_4H_6O_2]$ zu. (C. r. **87**. 26.)

T. H. Norton und **J. Tscherniak**, Ueber das *Aethoxyacetonitril*. Die alkoholischen Cyanide oder Nitrile bilden eine wohlcharakterisirte Classe von Verbindungen, welche zwischen den Amiden, aus denen sie durch Verlust von 1 Molekül Wasser entstehen, und den Aminen, in welche sie sich unter Fixation von Wasserstoff umwandeln, die Mitte halten. Die Repräsentanten dieser Classe sowohl in der fetten als auch in der aromatischen Reihe sind zahlreich, doch mit dem Unterschiede, dass in der letzteren eine grosse Zahl substituirter Cyanide existirt, welche je nach der Natur der substituirenden Gruppe mehrere Functionen zugleich besitzen, während man in der fetten Reihe nur einfache und halogensubstituirte Nitrile kennt. Die Vff. haben diese Lücke durch die Synthese eines fetten sauerstoffhaltigen Nitriles, des Aethoxymethylcyanids ausgefüllt. Frühere Versuche, das Glykolamid durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentasulphids in Glykonitril umzuwandeln, haben ein durchaus negatives Resultat ergeben (C. r. **86**. 1333 Note). Die Vff. glaubten nun, dass die Entwässerung unter Anwendung von Aethylglykolamid leichter gelingen würde, und als Entwässerungsmittel schien das Phosphorsäureanhydrid geeignet, weil dieses, wie Henry gezeigt hat, auf die Aethergruppe ohne Einwirkung ist, während es Verbindungen, welche die Hydroxylgruppe enthalten, stark angreift. Ausgegangen wurde von dem Monochloressigäther, welcher nach der etwas modificirten Methode von Henry durch Natrium in alkoholischer Lösung in Aethylglykoläther verwandelt wurde. 188 g Chloressigäther wurden in kleinen Mengen zu einer Lösung von 36 g Natrium in 500 g absoluten Alkohols gefügt, wobei man durch Eiswasser abkühlte. Hiernach erhitzte man einige Stunden lang im Wasserbade, um die Reaction zu beendigen und destillirte aus dem Oelbade. Aus dem erhaltenen Destillate wurde durch Fractioniren eine grosse Menge reiner Aethylglykoläther (65—70 p. c. der theoretischen Menge) erhalten. Die beste Methode, um diesen Aether in das Aethylglykolamid umzuwandeln, besteht darin, denselben 5—6 Tage lang mit der berechneten Menge Ammoniak in Berührung zu lassen. Schon nach Verlauf von wenigen Stunden haben sich die beiden Flüssigkeiten vollständig gemischt. Durch Krystallisation oder durch fractionirte Destillation lässt sich das Amid aus seiner wässerigen Lösung abscheiden; 104 g Aether gaben auf diese Weise 60 g reines Amid. Von letzterem wurden 40 g im gepulverten Zustande und völlig trocken zugleich mit 60 g Phosphorsäureanhydrid in einen geräumigen Ballon gebracht, das Ganze bis zur innigsten Mischung geschüttelt und dann aus dem Sandbade destillirt. Das Reactionsproduct destillirt nach ein- oder zweimaliger Rectification bei 132—134° vollständig über und besteht aus fast reinem Aethoxyacetonitril. Man erhielt davon 15 g. Die Constitution desselben muss durch die Formel $N\Theta—\Theta H_2.\Theta\Theta_2H_5$ ausgedrückt werden. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, ziemlich unangenehmem Geruche und brennendem Geschmacke, wenig löslich in Wasser und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar, siedet unzersetzt bei 132—133° (758,5 mm); Dichte 0,9093 bei 20°. Durch alkoholisches Kali wird es beim Sieden unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Es giebt mit nascirendem Wasserstoffe (Zink und Salzsäure in Alkohol) eine geringe Menge einer Base, deren Chloroplatinat in Alkohol löslich ist und sich daraus in orangerothen Krystallen abscheidet. Diese Base ist wahrscheinlich das Aethylderivat des Hydroxyäthylenamins von Wurtz. (C. r. **87**. 27.)

E. Mulder, *Synthese der Cyanacetylharnstoffe und des Murexoins*. Nachdem Vf. gefunden, dass β-Guanidopropionsäure sich nicht zur Synthese der geschlossenen Kette $NH=\Theta<\begin{matrix}NH—\Theta H_2\\NH—\Theta\Theta\end{matrix}>\Theta H_2$ eignet, in welcher NH durch Θ ersetzt werden könnte (1877. 104), so griff er wieder zur Malonsäure und zur Cyanessigsäure zurück (vgl. 1875. 758). *Malonsäure*. Perkin hat vor einigen Jahren das Acetylchlorid zur Darstellung des Diacetyltartrylsäureanhydrids benutzt; Linnemann stellte mittels desselben Reagens das Essigsäureanhydrid und Anschütz ganz neuerlich das Anhydrid der Bernsteinsäure und anderer Säuren dar. Die Malonsäure scheint bei dieser Reaction nicht in ihr Anhydrid überzugehen. Vf. versuchte zuerst das Silbersalz $Ag\Theta.\Theta\Theta.\Theta H_2.\Theta\Theta\Theta H$ darzustellen, um es dann der Einwirkung

des Acetylchlorids zu unterwerfen, aber das saure Natriummalonat, $NaO.CO.CH_2.COOH$, giebt, wenn man es mit der äquivalenten Menge Silbernitrat, -oxyd oder -carbonat behandelt, nur neutrales Silbermalonat. Dieses verhielt sich gegen C_2H_3OCl nicht in der gewünschten Weise. Das noch unbekannte neutrale Natriummalonat erhält man, wenn man das saure Salz mit CO_2NaH mischt und in einem Exsiccator über Kalk stehen lässt. Fügt man dann Alkohol zur wässerigen Lösung des Productes, so scheidet sich das neutrale Salz aus. Es zerfliesst beim Aufbewahren an der Luft erst nach mehreren Wochen und giebt sein Wasser bei 130° ab. In trockenem Zustande wird es in der Kälte durch Acetylchlorid langsam angegriffen und giebt anstatt des Malonsäureanhydrids eine roth gefärbte Masse. Vf. liess ferner 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Malonsäure einwirken und erhitzte im Wasserbade auf 80°, um die Reaction zu beendigen; hierbei entwickelt sich keine Kohlensäure und Alles bleibt fast farblos. Man kann daher annehmen, dass das Product das Chlorid $COCl.CH_2.COCl$ enthält. Durch Schwefelkohlenstoff wird aus dem flüssigen Producte nichts abgeschieden (Phosphoroxychlorid ist darin löslich). Beim Stehen an der Luft scheiden sich daraus Krystalle von Malonsäure ab. Endlich wurde noch versucht, das Aethylmalonsäurechlorid, $C_2H_5OCO.CH_2.COCl$, zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Aethylmalonsäure mit alkoholischem Natron behandelt und man erhielt eine gelatinöse Masse, welche beim Eintrocknen einen amorphen zerfliesslichen Rückstand ergab. Das Kaliumäthylmalonat dagegen ist eine krystallinische Verbindung, welche man erhält, wenn man die Aethylmalonsäure mit alkoholischem Kali behandelt. Destillirt man dieses Salz mit $POCl_3$ im Vacuum, so erhält man nicht das entsprechende Chlorid, sondern Zersetzungsproducte. Wenn 1 Thl. Malonsäure destillirt, so geschieht dies in der Form von malonsaurem Aethyl, welches sich, wenn die Reaction sehr heftig ist, nach folgender Gleichung bildet:

$$2C_2H_5OCO.CH_2.COOK = C_2H_5OCO.CH_2.COOC_2H_5O + COOK.CH_2.COOK.$$

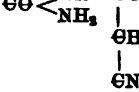
Cyanessigsäure. Diese wird durch Acetylchlorid selbst im Wasserbade nicht angegriffen, dagegen leicht durch PCl_5; allein man kann durch Destillation, selbst im Vacuum, das Phosphoroxychlorid nicht von dem Cyanacetylchlorid trennen, da letzteres sich hierbei zersetzt. Fügt man dem Reactionsproducte Schwefelkohlenstoff hinzu, so scheidet sich eine farblose Flüssigkeit ab, welche wahrscheinlich das Cyanacetylchlorid ist (s. u.). Diese Flüssigkeit verwandelt sich langsam in eine feste dunkel gefärbte Masse. Mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen hinterlässt letztere einen orangegefärbten, in Wasser und Alkohol unter Zersetzung löslichen Rückstand. Dieser ist ohne Zweifel das Product einer Polymerisation, welche gleichzeitig mit der Zersetzung stattfindet. Das Cyanacethylchlorid ist ziemlich beständig. Wenn man es mehrere Tage in ätherischer Lösung aufbewahrt und dann den Aether abdampft, so bleibt eine Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit in die oben genannte Verbindung übergeht. Das rohe Cyanacetylchlorid wurde mit Harnstoff erhitzt und nach Beendigung der Reaction die Masse mit Alkohol behandelt und der Rückstand aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Im letzteren Falle erhielt man feine Nadeln, im ersteren kleine Täfelchen. Diese drei Präparate wurden der Analyse unterworfen und ergaben die Formel des Cyanacetylharnstoffes, $CN.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$, welcher nach folgender Gleichung entsteht:

$$CN.CH_2.COCl + NH_2.CO.CH_2 = HCl + CN.CH_2.CO.NH.CO.NH_2.$$

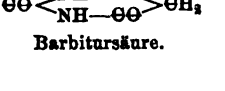
Man kann aus seiner Existenz auf die Entstehung des Cyanacetylchlorids selbst schliessen nach der Gleichung:

$$CN.CH_2.COOH + PCl_5 = CN.CH_2.COCl + POCl_3 + HCl.$$

Mit 80 g gut krystallisirter Cyanessigsäure wurden 26 g Cyanacetylharnstoff erhalten. Dieser Körper ist wenig löslich in warmem Alkohol und Wasser. Er schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung; er ist ein Derivat des Harnstoffes, in welchem 3 Atome Kohlenstoff successive mit einem Harnstoffreste verbunden sind wie bei der Barbitursäure:



Cyanacetylharnstoff.



Barbitursäure.

Durch Verseifung des Cyanacetylharnstoffes konnte man die Verbindung $NH_2.CO—NH—CO.CH_2.COOH$ erhalten, welche ihrerseits durch Deshydratation zur Barbitursäure führen könnte. Bis jetzt ist es indess nicht gelungen, die Verseifung des Cyanacetylharnstoffes zu erreichen, ohne die Kette, unter Rückbildung von Harnstoff, zu zerreissen. Um den beabsichtigten Erfolg zu erreichen, muss man zu einem Körper von analoger Constitution, aber beständigerer Natur greifen und es ist wahrscheinlich, dass sich der *Cyanacetyldimethylharnstoff* hierzu eignet. Dieser entsteht durch Einwirkung von Cyanacetylchlorid auf Dimethylharnstoff; er krystallisirt in Nadeln, welche bis auf 260° erhitzt werden können, ohne sich zu verändern. Seine Formel ist $CN.CH_2.CO.NCH_2.CO.NCH_3.CO.NHCH_3$. Man erhielt

ungefähr 1,5 g dieses Harnstoffes aus 12 g Cyanessigsäure. Behandelt man ihn mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. im Wasserbade, so giebt er eine schön purpurrothe Verbindung. Diese Farbe verschwindet, wenn man die wässerige Lösung erhitzt oder mit Kali behandelt, eine Eigenschaft, welche nach Rochleder dem Murexoin (ein Derivat des Theïns) zukommt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 531.)

Gustavson, Weitere Resultate des *Bromirungsverfahrens mit aluminiumbromidhaltigem Brom*. (Vgl. 1877. 515.) Isopropylbenzol, dargestellt durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf eine Mischung von Propyl- und Isopropylbromür (wobei nur die Isoverbindung entsteht), giebt eine feste Verbindung C_6Br_6 und ein Gemenge von Isopropylbromür mit seinen Substitutionsproducten. Analog giebt Isobutylbenzol neben C_6Br_6 Bromsubstitutionsproducte des Isobutylbromürs, wogegen Aethylbenzol nicht zersplittert wird, sondern Pentabromäthylbenzol liefert. Es werden also die Radicale CH_3 und C_3H_5 nicht, wohl aber Isopropyl, Isobutyl und wahrscheinlich noch andere kohlenstoffreichere von den Homologen des Benzols unter dem Einflusse von aluminiumbromidhaltigem Brom abgeschieden. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1251.)

F. Fittica, Ueber die *citronengelben Nitrobenzoësäuren*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1207.)

G. Campani, Ueber *Hippursäureamyläther und Hippursäure*. Ersterer krystallisirt in kleinen, bei 27—28° schmelzenden Nadeln, letztere schmilzt bei 188,5°, löst sich in 50 Thln. Amylalkohol bei 9° und in 3 Thln. beim Siedepunkte auf. (Gazz. chim. **8**. 57; Ber. Chem. Ges. **11**. 1247.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, Ueber die *Oxydation einiger stickstoffhaltiger Verbindungen mittels Kaliumpermanganat*. 2. Mitth. (vergl. S. 63.) Weitere Versuche mit *Anilin* haben ergeben, dass die bei der Oxydation auftretende Menge Oxalsäure fast $^1/_4$ des Kohlenstoffes entspricht. — *Orthotoluidin* giebt bei der Oxydation Ammoniak, Orthoazotoluol und Oxalsäure; *Paratoluidin*: Ammoniak, Paraazobenzol und Oxalsäure. — Bei diesen Processen kann die Bildung von Nitraten und Nitriten bei vorsichtiger Oxydation gänzlich umgangen werden; Kohlensäure scheint dagegen in grösserer Menge aufzutreten als die Vff. Anfangs vermutheten. Endlich entsteht bei dieser Oxydation immer noch eine geringe Menge einer schwarzen stickstoffhaltigen Substanz, die noch nicht näher untersucht wurde. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1202.)

Beilstein und **Kurbatow**, *Nitrirung des symmetrischen Dichloranilins*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1257.)

R. Anschütz und **L. Kinnicutt**, Vorläufige Notiz über einen Versuch zur *Darstellung der Phenylglycerinsäure*. Zimmtsäuremethyläther giebt in ätherischer Lösung mit Brom Phenyldibrompropionsäuremethyläther, $C_6H_5.CHBr—CHBr.COOCH_3$. Zimmtsäureäthyläther unter gleichen Umständen Phenyldibrompropionsäureäthyläther. Mit dem ausführlichen Studium der Zersetzungen dieser Verbindungen sind die Verff. beschäftigt und es ist ihnen bereits gelungen einen Körper zu erhalten, den sie als Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther, $C_6H_5CH(OC_6H_5CO).CH(OC_6H_5CO).COOC_2H_5$, ansprechen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1219.)

Alb. Atterberg, *Naphtalinchloride*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1223.)

R. Anschütz, Ueber *Monobromphenanthren und Phenanthrendibromid*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1217.)

L. Morochowetz, Ueber die *Identität des Nucleïns, Mucins und der Amyloidsubstanz*. Vf. fand im Mucin regelmässig Phosphor, abgesehen von dem Gehalte der Asche an Phosphaten; so enthielt Mucin aus Sehnen 2,45 p. c. Phosphor. Das Verhalten des Mucins zu Reagentien findet er mit dem des Nucleïns übereinstimmend; beide liefern auch, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, einen Kupferoxyd reducirenden Körper. Er schlägt vor, beide Substanzen Nucleïn zu nennen, von dem man übrigens, dem wechselnden Phosphorgehalte entsprechend, verschiedene Arten annehmen müsse. Auch Amyloidsubstanz findet er in seinem Verhalten mit Nucleïn vollständig übereinstimmend und gleichfalls phosphorhaltig, 3,1 p. c. Die amyloide Substanz enthält nach ihm keinen Schwefel, ebenso wenig wie Mucin und Nucleïn. Die Jodreaction erklärt er für nicht charakteristisch für Amyloid. Schliesslich macht er noch einige Bemerkungen über den gemischten Mundspeichel u. den Chordaspeichel; beide enthalten nach ihm kein Mucin. (Petersburger med. Wochenschrift 1878; Med.-C.-Bl. **16**. 590.)

Ch. Girard und **A. Pabst**, Ueber das *Lösungsvermögen der Acetate für Nitroalisarin*. Behandelt man das letztere mit einem Acetat, z. B. von Natrium, Calcium, Barium oder Ammonium, so färbt es sich roth und gewinnt die Eigenschaft, sich in warmem Wasser zu lösen, woraus es sich dann beim Abkühlen wieder abscheidet. Dieser Niederschlag, mit Wasser gewaschen, lässt sich ohne Veränderung der Farbe aufbewahren. Er ist dunkel rothbraun, lässt sich von Neuem in Wasser lösen, daraus wieder abscheiden u. s. f. Die sehr verdünnte Lösung besitzt eine schwach gelblichrothe Farbe, während die alkalische Lösung carmoisinroth ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 530.)

R. Anschütz, Ueber *Diphenylenketon aus Anthrachinon u. Pyrocondensationen*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1213.)

M. Ceppola, *Elektrolyse einiger Glykoside*: Salicin, Amygdalin. (Gazz. chim. **8**. 60; Ber. Chem. **11**. 1247.)

Butlerow und **Wischnegradsky**, Untersuchung des *Chinins und Cinchonins*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1253.)

R. Schiff, Ueber einige *Zersetzungsproducte des Strychnins*. (Gazz. chim. **8**. 82; Ber. Chem. Ges. **11**. 1250.)

D. Amato, *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Olivin*. Hierbei entsteht Jodmethyl, Jodäthyl und eine schwarze amorphe Substanz. (Gazz. chim. **8**. 83; Ber. Chem. Ges. **11**. 1251.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ul. Gayon, Ueber die *alkoholische Gährung mit Mucor circinelloides*. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 258.)

Gunning, Ueber die *Anaërobiose der Mikroorganismen*. (C. r. **87**. 31.)

G. Dal Sie, Weitere Mittheilungen über *Pflanzentalg der Vateria indica* (vgl. 1877. 645.) Vf. bespricht besonders die technische Verwendung und Bleichung des Talges. Derselbe enthält 75 p. c. freie Palmitinsäure und einen schwankenden Gehalt von Oelsäure. (Gazz. chim. **8**. 107; Ber. Chem. Ges. **11**. 1249.)

Edw. Johanson, Zur Kenntniss einzelner *chemischer Bestandtheile der Weiden* und deren pathologischen Gebilde und über einige *Reactionen mit Gerbstoffen und verwandten Körpern*. (Arch. Pharm. [3] **13**. 103.)

A. Henninger, Untersuchungen über die *Peptone*. Nach den Untersuchungen von Lubavin, Mohlenfeld, Kistiakowsky u. A. scheinen die Peptone viel weniger Kohlenstoff u. Stickstoff zu enthalten als die Eiweisskörper. Man hat daraus geschlossen, dass sie für die Ernährung wenn nicht ungeeignet, so doch weniger nützlich sind, und dass nur die durch die Darmwand direct absorbirten Eiweisskörper die Ernährung bewirken. Diese Ansicht ist durch die neueren Analysen des Fibrinpeptons und durch die physiologischen Versuche über den Nährwerth der Peptone (Plosz, Maly) widerlegt. Die Frage ist deshalb wieder auf den Standpunkt zurückgeführt, auf welchen sie durch Mialhe und Lehmann gestellt war, nämlich, dass die Peptone dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die Eiweisskörper, aus denen sie entstehen. Es war nun von Interesse, auch für das Albuminpepton und das Caseïnpepton den gleichen Nachweis zu liefern, und zu diesem Zwecke hat Vf. beide Substanzen im Zustande möglichster Reinheit herzustellen versucht. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanzen ergab:

	C	H	N	Asche
Fibrinpepton	51,43	7,05	16,66	0,31
Albuminpepton	52,38	7,03	16,38	0,54
Caseïnpepton	52,13	6,98	16,14	1,15

Die von Heeth in neuerer Zeit mitgetheilten Zahlen für das Albuminpepton stehen den obigen nahe. Ohne die über die Natur der Peptone ausgesprochenen Meinungen discutiren zu wollen, erwähnt Verf. nur, dass diese Substanzen nach und nach als Spaltungsproducte (Meissner, Mulder u. A.), als Eiweisskörper, die ihrer Salze und ihrer inneren Molecularstructur beraubt wären (Adamkiewicz), als depolymerisirte oder durch Isomerie modificirte Albuminoide (Mialhe, Lehmann, Heeth), endlich als Hydratationsproducte (Wurtz, Hoppe-Seyler) betrachtet worden sind. Letztere Hypothese vereinigt in sich alle Wahrscheinlichkeit. Die Peptone bilden sich unter dem Einflusse derselben Agentien, welche wir zur Hervorbringung von Hydratationen benutzen: siedendes Wasser, verdünnte Säuren, gewisse Fermente. Aber gestattet die Zusammensetzung der Peptone, welche der der Proteïnsubstanzen so ähnlich ist, eine derartige Annahme? Der etwas geringere Gehalt an Koblenstoff und an Stickstoff könnte der Annahme als Stütze dienen. Dagegen scheint der Wasserstoffgehalt, welcher in beiden Körperclassen gleich ist, für den ersten Augenblick derselben zu widersprechen. Wenn man aber das hohe Moleculargewicht der Eiweisskörper, welches nach der Lieberkühn'schen Formel gleich 1612 ist, in Erwägung zieht, so ergiebt sich, dass durch Addition von 1 Mol. Wasser, d. h. von 18, der procentische Wassergehalt sich in einer kaum wahrnehmbaren Weise, nämlich um 0,05 p. c., erhöht. Man begreift deshalb, dass durch die Bestimmung des Wasserstoffes die Frage nicht entschieden werden kann. Diese Erwägungen haben den Vf. veranlasst, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Fibrinpepton in Anwendung zu bringen, und nach mancherlei vergeblichen Versuchen wurde hierzu das Essigsäureanhydrid benutzt. Wenn man ein Gemenge von 10 Thln. Fibrinpepton und 25 Thln. Essigsäureanhydrid auf 80° erhitzt, so wird die Masse bald flüssig; nach 1 Stunde destillirt man im Vacuum und erhält im Destillate ein Gemenge von Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Der Rückstand im Ballon enthält noch viel von letzterem. Er wird mit warmem Wasser aufgenommen, welches ihn zum grössten Theile löst;

die trübe Lösung kann durch Filtriren nicht getrennt werden und man muss sie sich mehrere Tage lang selbst überlassen, damit die unlöslichen Theile sich absetzen. Die geklärte Flüssigkeit wird nun dialysirt, bis sie nur noch eine ganz schwach saure Reaction zeigt. Sie trübt sich dann beim Erwärmen oder durch Salpetersäure und der Niederschlag ist in überschüssiger Säure löslich; sie wird durch Kaliumeisencyanür und durch eine Menge anderer Salze, besonders bei Gegenwart von Essigsäure, gefällt, ebenso durch eine sehr kleine Menge von Kali, und dieser Niederschlag löst sich wieder in überschüssigem Kali. Wie man sieht, besitzt die in der Lösung vorhandene Substanz die Reactionen des von überschüssiger Säure durch Dialyse befreiten Syntonins, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dass der durch Kali erzeugte und in überschüssigem Kali wieder gelöste Niederschlag durch Zusatz von Essigsäure nur wieder erscheint, wenn man einen möglichst geringen Ueberschuss von Kali angewendet hatte; ein grösserer Ueberschuss davon macht die Substanz durch Säuren und durch Kaliumeisencyanür unfällbar. Das Syntonin dagegen giebt unter denselben Bedingungen alkalische Lösungen, welche durch Säuren oder durch Ferrocyanür fällbar sind. Vf. wird auf dieses Product nochmals zurückkommen. Offenbar ist es nicht identisch mit dem Syntonin, aber die Coagulation durch Wärme u. durch Salpeters. stellt es den Eiweisskörpern nahe, und seine Bildung aus den Peptonen erscheint als ein interessantes Factum (vergl. Hofmeister S. 552). — Die neueren Untersuchungen scheinen also dafür zu sprechen, dass die Peptone durch eine Fixation von Wasser aus den Eiweisskörpern entstehen, und dienen demnach der von Dumas vor etwa 30 Jahren ausgesprochenen Ansicht als Stütze, wonach das Pepsin die Verflüssigung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch einen Process bewirkt, welcher der Einwirkung der Diastase auf Stärke analog ist. Man kann die Peptone mit Amidosäuren oder genauer mit Uraminsäuren vergleichen, während die Albuminoide als complexe Ureïde zu betrachten sind. — Schliesslich bemerkt Vf., dass das *Dyspepton*, der unlösliche Rückstand von der Pepsinverdauung der Eiweisskörper, in den letzteren zu präexistiren scheint, dass das *Metapepton* nicht digerirte Proteïnsubstanz ist, und dass die Modificationen *a* und *b* der Peptone von Meissner als Gemenge wahrer Peptone (Modification *c* von Meissner) mit kleinen Mengen unveränderter Eiweisskörper betrachtet werden müssen. (C. r. **87**. 1464.)

Goltstein und **N. Zuntz**, Ueber die *physiologischen Wirkungen des Stickoxydulgases*. (Pflüger's Arch. **17**. 135. 331.)

Jacques Mayer, Beitrag zur Lehre von der *Glykogenbildung in der Leber*. (Pflüger's Arch. **17**. 164.)

Al. Müller, Die *Spülljauchenrieselung bei Paris*. Nach dem Enquête-Berichte „Assainissement de la Seine". (Landw. Vers.-St. **23**. 13.)

Eug. Holdermann, Ueber *kupferhaltige Speisen*. Vf. hat Essiggurken, die durch Kupfer gefärbt waren, untersucht und in 6 Stück derselben 0,045 g Kupfer, entsprechend 0,14 g Kupfersulphat, gefunden. Die Maximaldosis, welche die Pharmacopoea German. für Kupfersulphat vorschlägt, beträgt 1 dg. (Arch. Pharm. [3] **13**. 98.)

Eug. Holdermann, Ueber *Eisenalbuminat*. (Arch. Pharm. [3] **13**. 149.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. v. Raumer, Beitrag zur *Kenntniss der fränkischen Liasgesteine*. (Landw. Vers.-St. **23**. 105.)

J. C. Russell, Ueber das *Vorkommen eines festen Kohlenwasserstoffes in den Eruptivgesteinen von New-Jersey*. (Amer. J. [3] **16**. 112.)

A. und **G. de Negri**, *Analyse des Mineralwassers von Casteggio*. Dasselbe enthält viel Chlornatrium, Chlor-, Brom- und Jodmagnesium; auch nachweisbare Mengen von Lithium, Rubidium und Cäsium. (Gazz. chim. **8**. 120; Ber. Chem. Ges. **11**. 1249.)

A. Funaro, Untersuchung der *Mutterlaugen der Salinen von Volterra*. (Gazz. chim. **8**. 71; Ber. Chem. Ges. **11**. 1247.)

E. v. Gorup-Besanez, *Chemische Analyse der Schönbornsquelle bei Kissingen*. Vf. bespricht zuerst die geognostischen Verhältnisse und dann die physikalischen Eigenschaften der Quelle. Ihre quantitative Zusammensetzung ist folgende:

A. Fixe Bestandtheile.

a. In wägbarer Menge und zwar:

Bestandtheile	Im Liter = 1000 ccm in Grammen	Im Hektoliter = 100,000 ccm in Grammen
Chlornatrium	9,50719	950,719
Chlorlithium	0,01595	1,595
Chlorammonium	0,02599	2,599
Chlormagnesium	0,02587	2,587
Brommagnesium	0,00908	0,908
Kaliumsulphat	0,41882	41,882
Calciumsulphat	0,29415	29,415
Magnesiumsulphat	1,15629	115,629
Calciumcarbonat	1,42436	142,436
Magnesiumcarbonat	0,07329	7,329
Ferrocarbonat	0,02695	2,695
Mangancarbonat	0,00183	0,183
Calciumphosphat	0,00303	0,303
Kieselerde	0,01344	1,344
Summa	12,99624	1299,624

Die directe Bestimmung des festen Rückstandes gab . . . . . 13,04000 pr. m
Obige Zusammenstellung liefert . . . . . 12,99624 „ „

B. Flüchtige Bestandtheile.

Kohlensäure	Im Liter = 1000 ccm	Im Hektoliter = 100,000 ccm
Sogen. freie Kohlensäure	2,33367 g = 1271 ccm	233,367 g = 127,100 ccm
Direct bestimmt	2,32500 g = 1265 ccm	232,500 g = 126,500 ccm
Wirklich freie Kohlensäure	1,65764 g = 903 ccm	165,764 g = 903,000 ccm
Direct bestimmt	1,68670 g = 918,2 ccm	168,670 g = 918,200 ccm

b. In unwägbarer Menge.

Cäsium, Barium, Strontium, Aluminium, Blei, Arsen, Antimon, Zink (zweifelhafte Spur), Borsäure, Salpetersäure, bituminöse organische Substanz. Hieran schliesst sich noch ein Vergleich der Zusammensetzung der Schönbornsprudelquelle mit der Salzquelle von Pyrmont, der Elisabethen- und Hermannsquelle von Neuhaus, des Carlsbrunnens von Nauheim und der Elisabethenquelle in Homburg. (J. pr. Chem. [N. F.] 17. 371.)

7. Analytische Chemie.

E. Purgotti, *Guajakharz als Reagens für Kupfersalze.* Kupfersalzlösung wird mit etwas Chlorkalium versetzt, wodurch sich Kupferchlorid bildet. Hierzu fügt man Guajaktinctur, welche das Kupferchlorid theilweise zu Chlorür reducirt und sich damit blau färbt. (Gazz. chim. 8. 104; Ber. Chem. Ges. 11. 1248.)

E. Schulze, Eine *Modification des Tollens'schen Fettbestimmungsapparates.* (Z. anal. Chem. 17. 174.)

B. Tollens, Nachtrag zu dem vom Vf. empfohlenen *Fettbestimmungsapparate.* (Ztschr. anal. Chem. 17. 320.)

K. Vierordt, Die *Bestimmung des Indigblaus mittels der quantitativen Spectralanalyse.* (Z. anal. Chem. 17. 310.)

P. Degener, Methode einer *titrimetrischen Bestimmung des Phenols.* Diese Methode beruht auf der Reaction $C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3HBr$, welche in wässeriger Lösung glatt von Statten geht. Setzt man Bromwasser zu einer Phenollösung, die in gesättigtem Zustande 5 p. c. Phenol enthält, hinzu, so bleibt letztere zunächst klar, da das Tribromphenol in geringem Maasse in Wasser löslich ist. Alsdann erscheint die Flüssigkeit milchig getrübt und lässt schliesslich, bei fortwährendem Agiren, einen voluminösen schneeweissen, flockig-käsigen, aus sehr dünnen verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag fallen, über dem die Flüssigkeit sich sehr bald klar absetzt. Die Beendigung der Reaction erkennt

man durch Jodkaliumstärkepapier oder bei einiger Uebung auch sofort durch die deutlich hervortretende gelbliche Färbung der klaren Flüssigkeit. Etwa zu viel zugesetztes Brom kann man mit einer Lösung von chemisch reinem Phenol zurücktitriren. Vf. theilt Belege für die Genauigkeit der Methode und über den Grad der Haltbarkeit der Titerflüssigkeiten mit. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 390.)

Wilh. Borchers, Ein neues *Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern*. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 353.)

E. Bohlig, Ueber *Zusammenstellung der Mineralwasseranalysen*. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 301.)

J. Koettstorfer, Zum *Nachweis von Jod im Meerwasser*. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 305.)

P. Spence und **A. Esilmann**, *Bestimmung freier Mineralsäuren in verschiedenen Handelsproducten*. (J. Chem. Soc. **33**. 298; C.-Bl. 1878. 488.)

R. Bunsen, *Trennung des Antimons vom Arsen*. Die vom Vf. im J. 1858 hierzu empfohlene Methode besteht darin, dass man das Schwefelantimon und Schwefelarsen in Schwefelkalium löst, die Lösung mit einem grossen Ueberschusse von schwefliger Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt u. dann so lange kocht, bis ungefähr $^2/_3$ des Wassers und alle schweflige Säure verjagt sind. Das Schwefelantimon bleibt dann ungelöst zurück. Diese Methode ist von Nilson (1877. 728) als unbrauchbar bezeichnet worden. Vf. zeigt aber, dass Nilson dieselbe gar nicht so, wie sie vorgeschrieben ist, ausgeführt hat, indem er nicht Schwefelkalium, sondern Kaliumsulphhydrat zur Auflösung der Sulphide benutzte. Durch eine Reihe von Versuchen wird sodann die völlige Correctheit der Methode dargethan. (Ann. Chem. **192**. 305.)

E. Ludwig, Ueber die *Bestimmung des Wassers in Silicaten durch Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali*. (Z. anal. Chem. **17**. 206.)

Deshayes, *Bestimmung des Mangans in Gusseisen u. Stahl, Spiegeleisen, Eisenmangan und in Mineralien*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **29**. 541.)

Gerh. Larsen, *Trennung von Kupfer und Zink durch nur einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff*. Verf. erhielt befriedigende Resultate, wenn er den Niederschlag des Schwefelkupfers zuerst mit Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoffwasser auswusch. (Z. anal. Chem. **17**. 312.)

A. Senier und **A. J. G. Lowe**, *Prüfung auf Glycerin*. Dieselbe beruht auf der bekannten Thatsache, dass Borax mit Glycerin befeuchtet die Bunsen'sche Flamme grün färbt. Es gelang mittels dieser Methode noch 1 p. c. Glycerin in der Milch und $^1/_{10}$ p. c. im Biere nachzuweisen. (Chem. N. **37**. 246.)

Ad. Claus, Notizen zur *Weinuntersuchung*. (Z. anal. Chem. **17**. 314.)

Thermische Bildung des Phosphor- und Arsenwasserstoffes,

von

J. Ogier.

I. *Phosphorwasserstoff*. — Die Reaction des Phosphorwasserstoffes auf Brom eignet sich gut zu thermischen Messungen; dieselbe erfolgt nach der Formel:

$$PH_3 + 8\,Br + 5\,HO = PO_5 + 8\,HBr,$$

wenn man dafür Sorge trägt, mit einem grossen Ueberschusse von Brom zu arbeiten.

Die Reaction wird am besten in einem Wassercalorimeter ausgeführt, und zwar in einer Glasröhre, welche unter einer Schicht Wasser das Brom enthält, in das man durch Deplaciren den von flüssigem Phosphür sorgfältig gereinigten Phosphorwasserstoff bringt. Das Gewicht des letzteren kann auf drei verschiedene Weisen bestimmt werden, welche Verf. der Controle wegen immer gleichzeitig angewendet hat: 1. durch directe Wägung der Röhre vor und nach dem Versuche, 2. durch Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat und 3. durch Bestimmung des überschüssigen Broms mittels einer titrirten Lösung von schwefliger Säure und des dem verschwundenen Brom entsprechenden Gases. Die letztere Bestimmung kann calorimetrisch ausgeführt werden, wodurch sich die Einfachheit der Reaction constatiren lässt, da die entwickelte Wärmemenge gleich derjenigen sein muss, welche der Umwandlung der schwefligen Säure und des Broms in Schwefels. resp. Bromwasserstoff entspricht. Unter diesen Bedingungen wurde die Wärme-

menge, welche bei der Reaction von Brom auf 1 Aeq. Phosphorwasserstoff frei wird, gleich 254,6 Cal. gefunden und zwar als Mittel von 5 Versuchen, welche zwischen +251,9 und +259,2 Cal. schwanken.

Aus vorstehenden Daten kann man die Bildungswärme des Phosphorwasserstoffes ableiten, indem man denselben Endzustand (Bromwasserstoffsäure gelöst, Phosphors. gelöst) durch die beiden folgenden Reactionen erhält:

1. Reaction.		2. Reaction.	
$P + H_3$ entwickelt	x	$P + O_5$ gelöst	C=202,7 (THOMSEN)
$5(H + O)$ „	A=+147,5	$8(H+Br)$ „	D=236,0 (BERTHELOT)
PH_3+8Br „	B=+254,6		

woraus folgt: $x = (C + D)-(A + B) = +36{,}6$ Cal.

Die Bildungswärme des Phosphorwasserstoffes aus den Elementen, $P + H_3 = PH_3$, ist also gleich +36,6 Cal.

II. *Fester Phosphorwasserstoff.* — Auf ähnliche Weise wurde die Umwandlungswärme des festen Phosphorwasserstoffes gemessen, welcher die Formel P_2H hat und durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff erhalten wird. In Berührung mit Wasser und Brom zersetzt sich dieser Körper nach der Gleichung:

$$P_2H + Br + 10\,HO = 2PO_5 + 11\,HBr.$$

Der Versuch, welcher leicht auszuführen ist, ergiebt als Mittel +367,2 Cal., woraus sich die Bildungswärme von P_2H gleich +66,7 Cal. berechnet.

III. *Arsenwasserstoff.* — Dieselbe Methode wurde zur Messung der Bildungswärme des Arsenwasserstoffes angewendet. Wie beim Phosphorwasserstoff muss auch hier ein grosser Ueberschuss von Brom angewendet werden, wodurch eine vollständige Oxydation ohne Bildung von arseniger Säure erreicht wird. Bei der Einwirkung von Brom auf 1 Aeq. Arsenwasserstoff wurde eine Wärmeentwickelung von 212,9 Cal. beobachtet, woraus sich die Bildungswärme von $As + H_3 = AsH_3 = -11{,}7$ Cal. ergiebt.

Vergleicht man die Bildungswärme der drei Hydrüre von gleicher Condensation:

Ammoniakgas	$N + H_3 = NH_3 = +26{,}7$ Cal. (FAVRE, THOMSEN)
Phosphorwasserstoff	$P + H_3 = PH_3 = +36{,}6$
Arsenwasserstoff	$As + H_3 = AsH_3 = -11{,}7$,

so sieht man, dass die Zahlen für Phosphor- und Arsenwasserstoff im Verhältnisse zur Stabilität der Verbindungen stehen.

In der That ist der gasförmige Phosphorwasserstoff, wenn er von flüssigem Hydrür vollständig befreit ist, ein beständiger Körper, welcher der Einwirkung des Lichtes widersteht, sich erst bei Rothglühhitze zersetzt und in die feste Modification nur unter dem Einflusse einer energischen chemischen Reaction umgewandelt werden kann; der Arsenwasserstoff dagegen zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Lichtes, ja selbst in der Dunkelheit, wie BERTHELOT angiebt.

Vergleicht man die Chlorüre und die Hydrüre:

$N + Cl_3$ . . .	−38,5	$N + H_3$ . . .	+26,7
$P + Cl_3$ . . .	+75,8	$P + H_3$ . . .	+36,6
$As + Cl_3$ . . .	+74,6	$As + H_3$ . . .	−11,6

so sieht man, dass das Zeichen sich umkehrt, wenn man von dem Stickstoffe zum Arsen geht. Diese Zahlen stehen im Einklange mit den Eigenschaften der Verbindungen, denn der Chlorstickstoff ist ein äusserst explosiver Körper, während die Trichloride des Phosphors und Arsens beständige Verbindungen sind.

Was endlich die Oxyde betrifft:

$N + O_3 = NO_3$ Gas .	— 32,8	$N + H_3$ . . .	+26,7
$P + O_3 = PO_3$ gelöst .	+122,1	$P + H_3$ . . .	+36,6
$As + O_3 = AsO_3$ fest .	+ 77,3	$As + H_3$ . . .	—11,7,

so kehrt sich das Stabilitätsverhältniss ebenfalls um, wenn man aus der Stickstoffreihe in die des Phosphors und Arsens übergeht.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass der Sauerstoff und die oxydirenden Körper die Hydrüre des Phosphors und Arsens leichter verbrennen müssen als das des Stickstoffes, was auch in der That der Fall ist. (C. r. 87. 210.)

Kleine Mittheilungen.

Directe Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl, von Chas. M. du Puy. Seit Ende des vorigen Jahrhunderts bildet die directe Darstellung des Eisens und Stahles aus den Erzen ein Problem, mit dessen Lösung sich viele tüchtige Männer, wenn auch meist vergeblich, beschäftigt haben. Die uralte Darstellung des Eisens aus seinen Erzen in Herdfeuern kommt hierbei natürlich nicht in Betracht, da es sich ja darum handelt, ein Verfahren zu entdecken, welches nicht nur ein gutes Product liefert, sondern auch in ökonomischer Beziehung durchführbar ist. Bisher sind alle Versuche an dem Kostenpunkte gescheitert; da aber die Vorzüge des direct und zwar mit Ausschluss der Gebläseluft und der Ofengase dargestellten Metalles vor dem indirect aus Roheisen erhaltenen sehr augenscheinliche sind, so hat man nicht abgelassen, die Frage immer wieder von Neuem anzuregen und ihre Lösung anzustreben.

Die ersten Versuche von Samuel Lucas, 1790, bezweckten eine Reduction des Erzes mit Kohle in luftdicht verschlossenen, von aussen erhitzten Tiegeln. Aehnlich war das Verfahren von Mushet, 1794, der die Reduction der Erze ebenfalls unter Ausschluss der Luft vornahm und schliesslich das Eisen in einem Tiegel zu einer teigigen Masse schweisste. Weitere Versuche wurden angestellt, indem man auf einer feuerfesten Unterlage ein Gemenge von Erz und Kohle von oben und unten her unter Durchkrählen erhitzte und das reducirte Metall in einem Luppenherde agglomerirte.

Die in neuester Zeit erfundenen und patentirten Verfahren beruhen auf der Anwendung rotirender Cylinder, welche das Gemenge von Erz und Kohle enthalten und entweder von aussen oder von innen erhitzt werden. Bei den älteren angeführten Methoden nahm man an, dass die Reduction vollständig in der ersten Operation bewirkt worden sei, und bildete die Luppen in einem anderen Ofen; bei der Anwendung rotirender Cylinder hingegen — Dr. Siemens' Erfindung — werden die Herdgase so lange in den Cylinder geleitet, bis nicht nur eine vollständige Reduction eingetreten, sondern auch das Eisen zusammengeschweisst ist und in Luppen unter den Hammer gebracht werden kann.

In der durch zahlreiche Versuche gewonnenen Ueberzeugung, dass Eisen, durch Reduction der Erze in geschlossenen Gefässen erhalten und somit allen äusseren oxydirenden Einflüssen entzogen, von entschieden hervorragender Qualität ist, hat der Vf. nun verschiedene Einrichtungen entworfen und durchprobirt, um zu sehen, in welcher Weise das Princip praktisch am besten geltend gemacht werden könne. Im Laufe dieser Versuche fand er bald, dass Erz und Kohle so schlechte Wärmeleiter sind, dass die grösste Hitze von aussen her nur sehr langsam eine Schicht dieser Substanzen von 3 Zoll Dicke durchdringt und dass mithin bei einer Dicke der Tiegelwandungen von 2 bis 3 Zoll eine vollständige Reduction innerhalb eines angemessenen Zeitraumes praktisch nicht zu erreichen ist. Er hält dies für den Hauptgrund, weshalb die früheren Systeme nicht zur Anwendung gekommen sind. Allgemein wird angenommen, dass Kirschrothgluth und helle Kirschrothgluth die zweckmässigsten Temperaturgrade zur Reduction der Eisenerze sind, trotzdem hat Vf. gefunden, dass bei dieser Temperatur eine Reduction ohne übermässigen Zeit- u. Kostenaufwand nicht zu erreichen ist, also ökonomisch nicht durchführbar ist. Sollen Eisenerze in einigermaassen bedeutender Menge und bei Einwirkung der Hitze von aussen her in 5 bis 6 Stunden reducirt werden, so muss die Temperatur auf Weissgluth, helle Schweisshitze, gebracht werden. Selbst um eine Erzschicht von nur $2^1/_2$ bis 3 Zoll Dicke in derselben Zeit zu reduciren, hält es Vf. für vortheilhaft, die Oefen allmälig so zu feuern, dass schliesslich Schweisshitze erfolgt und das Eisen sich als metallische Masse, mit flüssiger Schlacke vermengt, niedersetzt. Bei dieser Temperatur würde aber ein Tiegel nur wenige Operationen aushalten, ausserdem mit dem halbflüssigen Eisen sich derart verbinden, dass beim Abscheiden eine Verunreinigung desselben nicht zu vermeiden wäre. Wollte man mithin die Vortheile der Reduction in geschlossenem Gefässe nicht aufgeben, so musste ein Material gefunden werden, welches der hohen Temperatur genügend widerstand und von gleicher Beschaffen-

heit mit dem Eisen war, so dass es nach erfolgter Reduction mit dem dargestellten Eisen zusammengeschweisst werden konnte.

Vf. verfiel nun darauf, den Behälter aus dünnem Eisenbleche darzustellen, da er gefunden hatte, dass dieses auf einige Stunden bedeutenden Temperaturen zu widerstehen vermag. Derartige Behälter in allen denkbaren Formen wurden mehrere Jahre lang in den verschiedensten Oefen durchprobirt. Es ergab sich, dass ein ausgezeichnetes Eisen in 7 bis 8 Stunden darin erhalten werden konnte, dahingegen war das Ausbringen unbefriedigend, wenn der Durchmesser der Büchsen 5 Zoll überstieg, einmal, weil die Reduction keine vollständige, und dann weil der Aufwand an Eisenblech im Verhältnisse zum ausgebrachten Eisen zu gross war. Da Vf. aber trotzdem überzeugt war, dass das Verfahren ein praktisch durchführbares und Eisen in 4 bis 5 Stunden bei geringem Kostenaufwande herzustellen sei, so versuchte er die Büchse in einem mit Gebläsewind betriebenen Flammofen auf einer Coakesunterlage zu erhitzen. Wurde nun auch auf diese Weise der Boden derselben, der sonst der Abkühlung ausgesetzt gewesen wäre, beständig heiss erhalten, so ergab sich doch auch hierbei, dass 5 Zoll Durchmesser die Grenze ist für eine Reduction und Umwandlung des Erzes in Metall in einem ökonomisch annehmbaren Zeitraume.

Zuletzt ging Vf. dazu über, die Büchsen ringförmig zu gestalten, indem er einen kleinen Cylinder von 6 Zoll Durchmesser in einen grösseren 16 zölligen einsetzte und diesen an einem Ende geschlossenen ringförmigen Raum mit der Beschickung anfüllte. Auf diese Weise kann die Hitze von Aussen und Innen einwirken und die Höhe der Büchsen auf 2 bis 3 Fuss gebracht werden. War nun auch diese Einrichtung einer schnellen Reduction sehr förderlich, so war doch das Resultat nicht ganz befriedigend, da die oxydirenden Ofengase noch immer einen Theil des reducirten Metalles wieder oxydirten. Bei dieser Gelegenheit muss bemerkt werden, dass, obgleich eine reducirende Hitze im Flammofen erreicht werden kann, dennoch bei Erzeugung hoher Temperaturen eine geringe Oxydation leicht zu vermeiden ist, für die gerade das gewissermaassen im status nascens sich befindende Metall sehr empfänglich ist. Da bei der Verschlackung 1 Thl. Kieselsäure durchschnittlich 3 Thle. Eisen aufnimmt, so suchte Vf. der Kieselsäure ihr näher als das Eisen verwandte Substanzen zur Schlackenbildung — also Alkalien — darzubieten, und zugleich durch diese flüssige Schlacke bereits gebildetes metallisches Eisen der Oxydation durch die Ofengase zu entziehen. Der Erfolg entsprach den Erwartungen. Menge und Natur der Zusätze wird nun nach der Analyse des Erzes berechnet, darauf mit dem Erze und der Kohle vermischt u. dann die ganze Beschickung zusammen durchgemahlen. Ob Holzkohle, Coakes aus bituminöser Steinkohle oder gewaschener Anthracitstaub zur Reduction angewendet wird, ist gleichgültig, das Eisen zeigt immer gleiche Qualität.

Je nach dem Zwecke, den das Metall erfüllen soll, kann man das Verfahren in vier verschiedenen Weisen ausführen.

1. Soll Stahl erzeugt werden, so werden die gefüllten Büchsen aufrecht in den Ofen eingesetzt; die Unterlage bildet eine Coakesschicht von einigen Zollen Dicke, so dass die Hitze von allen Seiten einwirken kann. Man lässt 7 bis 8 Zoll Zwischenraum zwischen den einzelnen Büchsen, damit eine gleichmässige Uebertragung der Wärme durch Strahlung stattfinde. Nach 5 bis 7 Stunden, je nach der Temperatur, ist das Eisen reducirt und hat sich am Boden als feste Masse, trotz der grossen Hitze angesetzt. Es wird darauf herausgenommen und in einer Hitze in der Luppenquetsche und dem Luppenwalzwerke zu Rohschienen ausgereckt. Diese werden zerschnitten, geglüht u. gehämmert, mit einem Verluste von 8 bis 10 p. c., gerade wie bei anderem Eisen. Das Product ist nun für den Stahltiegel fertig und können damit alle Arten Stahl bis zum härtesten, ohne weiteren Zusatz als den einer entsprechenden Kohlenmenge, dargestellt werden.

2. Falls man es vorziehen sollte, kann man das Metall auch direct in einen Siemens'schen Herd oder in einen ähnlichen Ofen, der hohe Temperaturen erzeugt, einsetzen und mit oder ohne Zusatz von Roh- und Spiegeleisen einschmelzen. Da es weissglühend eingesetzt wird, so können rasch bedeutende Quantitäten Stahl bei geringem Brennmaterialverbrauche auf diese Weise dargestellt werden.

3. Vf. hat das reducirte Metall in demselben Ofen unter Zusatz von Roheisen eingeschmolzen, wobei man je nach dem Kohlenzusatze vor oder bei dem Schmelzen nach Belieben Eisen oder Stahl erzeugen kann. Will man Eisen darstellen, so bildet man aus den Einsätzen Luppen, sobald das Eisen von der Schlacke sich abgesondert hat, und bringt sie unter den Hammer. Es ist klar, dass hierbei weniger Arbeit von Nöthen ist, als beim Puddeln, da der ganze Reductionsprocess selbstthätig vor sich geht und kein überschüssiger Kohlenstoff zu entfernen ist. Vf. bemerkt, dass alles so dargestellte Eisen rothbrüchig ist. Versuche haben gezeigt, dass dieser Rothbruch nur der vollkommenen Reinheit des Eisens zugeschrieben werden kann, denn sobald durch Zusatz von etwas Roheisen ein Kohlenstoffgehalt in dasselbe geführt wird, vermindert sich dieser Rohbruch, sowie auch durch Zusatz von phosphorhaltigen, Kaltbruch veranlassenden Erzen diese Eigenschaft nicht neutralisirt wurde. Wenn Schwefel die Ursache gewesen, so hätte dies stattfinden müssen. Siemens schreibt diesen Rothbruch einer Beimengung von Schlacke zu, da er durch wiederholtes Glühen und Hämmern entfernt würde; des Vfs. Erfahrung ist eine entgegengesetzte, da nur durch Kohlenstoffzuführung der Rothbruch aufgehoben wird.

4. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass das Eisen direct in ein Schmiedefeuer gebracht wird, wobei nur die Hälfte an Brennmaterial und Arbeit erforderlich ist, wie beim Schweissen von Abfalleisen, auch dauert die Hitze nur $^1/_2$ Stunde. Die Zähigkeit des Eisens wird dadurch sehr er-

höht, nicht aber der Rothbruch aufgehoben, da eben der Process zu rasch verläuft, als dass mehr Kohlenstoff aufgenommen werden könnte. Ueberhaupt ist ein derartiger Rothbruch nicht nur nicht schädlich, wenn man Stahl darstellen will, sondern bis zu einem Punkte sogar erwünscht, wie denn auch der so dargestellte Stahl mit dem aus dem besten schwedischen Eisen erhaltenen den Vergleich aushält. Für neutrales Eisen ist allerdings Rothbruch ein Fehler, dem durch Zusatz von Kohle im geschmolzenen Zustande leicht abgeholfen wird.

Bemerkenswerth ist bei dem nach dieser Methode selbst aus phosphorhaltigen Erzen erhaltenen Eisen, dass es so wenig Phosphor enthält, während dieser durch den Bessemer-Process nicht entfernt werden kann. Nach WUTH's Analysen wurden $^3/_4$ des Phosphorgehaltes der Erze eliminirt. Die beste Erklärung, die man über diese Thatsache zu geben vermag, ist die, dass der Phosphor bei niedriger Temperatur schmilzt; ebenso die Metalloide der Erze bei passenden Zuschlägen viel eher flüssig werden als das Eisen, und dass sich dann der Phosphor innig mit der glasigen Schlacke verbindet. Auch bei der ruhigen Hitze im Schmelzofen bleibt derselbe mit der Schlacke zusammen, während er bei der intensiven Wirkung des Gebläses im Bessemer-Converter oder im Hohofen sich mit dem Eisen verbindet.

Der Durchschnitt von 14 Analysen des Eisensteins der Grube Republik war: 68,48 p. c. metall. Eisen, 0,053 p. c. Phosphor, 2,07 Kieselsäure. Daraus dargestelltes geschweisstes Eisen ergab nach WUTH in Pittsburg: 0,042 Kohlenstoff, 0,021 Silicium, 0,032 Schwefel, 0,016 Phosphor, 0,185 Schlacke, 99,700 Eisen. Diese Zusammensetzung entspricht sehr genau der der als besten bekannten schwedischen und russischen Eisensorten. (Nach einem Referat von W. KÖHLER aus Journ. of the Franklin Instit. 1877. 377; B.- und Hüttenm. Z. 37. 197.)

Ueber ein neues Chininsalz: Chininum dimuriaticum carbamidatum seu Hydrochloras ureae et chinini, von DRYGIN. Dieses durch seine Löslichkeit ausgezeichnete und rasch absorbirbare Salz wird folgendermaassen dargestellt. 1 Aeq. (396,5 Thle.) Chininum muriaticum wird in einer Porcellanschale mit 1 Aeq. Salzsäure von 1,07 spec. Gew. (etwa 250 Thle.) übergossen, unter Umrühren darin gelöst und die Lösung filtrirt. Zum Filtrat setzt man 1 Aeq. (60 Thle.) reinen, von schwefelsaurem Ammonium freien Harnstoff, rührt unter schwachem Erwärmen bis zur Lösung desselben und stellt sogleich an einem kühlen Orte zur Krystallisation. Die nach 24stündigem Stehen gebildeten Krystalle bringt man auf einen Trichter, lässt abtropfen, wäscht mit destillirtem, möglichst kaltem Wasser, breitet sie auf flache Teller aus und trocknet bei Zimmertemperatur. Die Mutterlauge wird eingedampft (die Verbindung des Chinins mit Harnstoff erleidet in wässeriger Lösung beim Kochen keine Zersetzung oder Farbenveränderung, auch ist das Sonnenlicht ohne Einfluss auf eine conc. Lösung) und wiederum zur Krystallisation hingestellt. Die letzte braungefärbte Mutterlauge überlässt man in einer Schale der freiwilligen Verdunstung, wobei alles Chinin allmälig herauskrystallisirt und entfernt werden kann; was nun hinterbleibt stellt eine dickliche, braunem Syrup ähnliche Masse dar, die keine Krystalle mehr aussondert, selbst bei —18° nicht gefriert und fast vollständig aus einem neuen Alkaloid — Cinchonichin (s. d. folg. Mitth.) — besteht. Die Eigenschaft, mit Harnstoff Doppelsalze zu bilden, theilt mit dem Chinin auch das Chinidin; die Krystalle der Chinidinverbindung besitzen eine gelbliche Farbe.

Das Chininum dimuriaticum carbamidatum krystallisirt aus heissen Lösungen in harten, weissen, zusammengewachsenen, vierseitigen Prismen ohne Endflächen. Bei freiwilligem Verdunsten einer conc. Lösung erhält man sehr grosse, häufig durch die ganze Schale sich erstreckende, durchsichtige Prismen. Das Salz löst sich bei Zimmertemperatur in seinem gleichen Gewichte Wasser, eine etwas dickflüssige, am Lichte sich nicht verändernde Flüssigkeit von strohgelber Farbe bildend. Während des Auflösens findet eine bedeutende Temperaturerniedrigung statt, wodurch dasselbe verzögert wird. Diese Eigenschaft erlaubt es, die Krystalle ohne grossen Verlust mit kaltem Wasser zu waschen. Das Salz ist nicht hygroskopisch und verwittert nicht, nur beim Erwärmen werden die Krystalle trübe und gelblich. Bei 70—75° schmelzen sie zu einer gelblichen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer ebensolchen Masse erstarrt; hierbei verliert das Salz bis zu 10 p. c. Wasser. Lässt man die Masse an der Luft stehen, so zieht sie nach einigen Tagen die ganze Menge des verlorengegangenen Wassers an und wird wieder weiss. Löst man das geschmolzene Salz in Wasser, so lässt es sich vollständig in Krystallen wiedergewinnen. Auch in Alkohol ist es löslich und wird durch Aether aus dieser Lösung ein, wie es scheint, zum Theil zersetztes Salz ausgefällt. (Pharm. Z. f. Russl. 17. 449.)

Cinchonichin, ein neues Chinaalkaloid, von DRYGIN. Die Eigenschaft des Harnstoffes nur mit den Alkaloiden aus der Chiningruppe krystallinische Doppelverbindungen einzugehen (s. die vorhergehende Mitth.), während das mit den Alkaloiden der Cinchoningruppe nicht geschieht, gab dem Vf. die Veranlassung zur Entdeckung eines neuen Alkaloides in der Mutterlauge, welche nach dem Umkrystallisiren des Chininum dimuriat. carbamidat. hinterbleibt. Da es seinen Eigenschaften nach zwischen beiden Gruppen rangirt, nennt es Vf. Cinchonichin. Seine hauptsächlichen Merkmale sind: In Chloroform ist es äusserst leicht löslich (Cinchonidin schwer), in Aether schwerer, aber doch bedeutend leichter als Cinchonidin; aus einer spirituösen Lösung wird es durch Wasser in Form von kleinen glänzenden rhombischen Tafeln gefällt und beim freiwilligen Verdunsten einer ebensolchen Lösung scheidet es sich in grossen rhombischen Tafeln aus, welche auch mit unbewaffnetem Auge

gut erkennbar sind. Das neutrale schwefelsaure Salz des Alkaloides löst sich in Wasser ebenso schwer wie das entsprechende Chininsalz (das Cinchonidinsulphat ist leicht löslich), und krystallisirt in glasglänzenden, nicht verwitternden Nadeln, die sich in der Richtung der Nebenachsen spalten. Das Cinchonichin hält sehr energisch färbende Stoffe zurück und bei grösserem Gehalte an solchen geht das Sulphat sehr leicht in Lösung, aus der es dann nur in amorpher Form gewonnen werden kann. Kocht man eine solche unreine Lösung mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle in einem Reagenzglase, so krystallisirt das Sulphat plötzlich aus. Rhodankalium erzeugt in einer Lösung des reinen Salzes nach 12 Stunden einen körnigen, unter dem Mikroskope mehr oder weniger gefärbt erscheinenden Niederschlag. Die physiologische Wirkung des Alkaloides auf den menschlichen Organismus ist noch nicht geprüft worden; zu bemerken wäre nur, dass das Chininum dimuriat. carbamidat. selbst in grossen Gaben niemals Ohrensausen hervorruft, was so unerträglich für viele Kranken ist, die genöthigt sind grosse Dosen von Chininsalzen zu nehmen, welche immer Cinchonichin enthalten. Im Chininsulphat fand Vf. bis zu 6 p. c. Cinchonichin, im salzsauren Chinin weniger und zwar desto weniger, je weisser das Salz war.

Wie bereits erwähnt, erhält man das Cinchonichin aus der rückständigen syrupdicken, braunen Mutterlauge von der Bereitung des Chinin. dimuriat. carbamid. Man löst sie in Wasser und fällt durch Uebersättigen mit Ammoniak das Alkaloid aus. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Aether behandelt, hierauf in möglichst wenig Chloroform gelöst und die Lösung von dem zum grössten Theile ungelöst bleibenden Cinchonidin abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms verwandelt man das Alkaloid in Sulphat u. reinigt dieses weiter durch Umkrystallisiren. Falls der durch Chlorwasser und Ammoniak entstehende gelbliche Niederschlag nach einiger Zeit eine graugrüne Farbe annimmt, so wird das Alkaloid nochmals mittels Ammoniak ausgeschieden, in Alkohol gelöst, die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen u. der krystallisirte Rückstand mit Aether gewaschen. (Pharm. Z. f. Russl. 17. 452.)

Verstärkung der photographischen Negative durch Schwefelkalium, von Richard. Als eine der neueren Verstärkungen dürfte die Schwefelkalium-Verstärkung doch bald durchschlagen. Es wird zwar allerdings gegen diese nicht mit Unrecht eingeworfen, dass sie den übrigen Chemikalien wie dem Operirenden selbst nachtheilig sei, bei gehöriger Ventilation des Laboratoriums aber brillirt sie eben doch als schnelles und sicheres Verstärkungsmittel. Wenn sie frisch gebraucht werden kann und die Negative nicht die Tendenz haben, lange aufbewahrt zu bleiben (wegen der Zersetzung des Schwefelsilbers, welches sich im Häutchen bildet), so erweist sich diese Schwefelkalium-Verstärkung als ein durchaus probates Verstärkungsmittel. Die Schwefelkalium-Verstärkung darf allererst nur schwach gebraucht werden, um fleckige Wirkungen, aus dieser entspringend, zu verhüten, und ist zu diesem Zwecke eine Lösung wie folgt räthlich: In das Entwickelungsglas lege man ein Stück Schwefelkalium, aber nicht grösser als eine Haselnuss, fülle das Glas mit Wasser zu und fange durch Uebergiessen des Negatives sofort mit der Verstärkung an, es wird sich sodann das Schwefelkalium im Glase nach und nach mehr auflösen und dadurch die Verstärkung stufenweise beschleunigen. Unumgänglich nothwendig ist, das Negativ vor dem Fixiren mit Pyrogallussäure zu verstärken, dann gut zu fixiren und abzuwaschen, es erfolgt also die Verstärkung erst nach dem normalen Processe. Das Negativ nimmt — also bei seiner zweiten Verstärkung durch Schwefelkalium — eine purpurbraune Farbe an, und kann man diese steigern, bis die gewünschte Intensität gewonnen ist. Es dürfte diese Verstärkung selbst in Fällen der Quecksilberchlorid- und Ammoniakverstärkung, der anerkannt sehr guten Bleiverstärkung (nach Eder) und der Jodquecksilber-Verstärkung vorgezogen werden. (Phot. Mitth. 15. 106.)

Zusammensetzung und Analyse des Butterfettes, nach Dupré. Vf. hat gefunden, dass sich aus unverfälschter Butter im Durchschnitte 87—88 p. c. in Wasser unlösliche und 5 bis 5,30 p. c. in Wasser lösliche Fettsäuren (Buttersäure) abscheiden lassen. Diese Zahlen können in streitigen Fällen dem Experten zur Richtschnur dienen. Er empfiehlt folgende Methode zur Analyse des Butterfettes: 5 g trocknes filtrirtes Butterfett werden mit 25 ccm einer spirituösen Normalnatronlösung in einer gut verstopften Flasche eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt wird dann mit heissem Wasser in eine Flasche gespült und durch Erhitzen derselben auf dem Wasserbade der Alkohol vollständig entfernt. Man fügt noch ein wenig heisses Wasser und 25 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, welche etwas stärker ist als das angewendete Alkali. Die sich ausscheidenden, in Wasser unlöslichen Fettsäuren werden in der Flasche selbst gewaschen. Die wässerige Flüssigkeit lässt man durch ein Filter gehen, von dem man die geringe Menge der sich darauf ansammelnden unlöslichen Fettsäuren durch ein Gemisch von Alkohol und Aether fortnimmt. Die Lösung lässt man zu den in der Flasche zurückgebliebenen gewaschenen und getrockneten unlöslichen Fettsäuren laufen und entfernt Alkohol und Aether durch Erhitzen. Nach Abzug des Gewichtes der Flasche ergiebt sich die Menge der unlöslichen Fettsäuren. Die Menge der freien Säure in dem wässerigen Filtrate und den Waschwässern bestimmt man mit Normal-Zehnt-Natronlösung. Indem man von der erforderten Menge den Antheil abzieht, welcher zur Neutralisation des Ueberschusses an Schwefelsäure nöthig, die man zur Zersetzung der Seife verwendet hat, ergiebt sich die Menge der in Wasser löslichen Fettsäure, welche als Buttersäure zu betrachten ist. (Arch. Pharm. [3] 12. 76.)

Methode zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette, von W. Heintz. Verf., dem die vorstehende Untersuchung von Dupré unbekannt war, hat die Hehner'sche Methode in eine titrimetrische umgewandelt. Nachdem er festgestellt hatte, dass die festen Fettsäuren im erstarrten Zustande eine messbare Menge Alkali zu sättigen nicht im Stande sind, schlägt er folgendes Verfahren vor. Genau 3 g der zu untersuchenden geschmolzenen und filtrirten Butter werden in einem geräumigen (2 l haltenden) Kolben mit genau 20 ccm Normalalkalilösung übergossen. Durch Kochen unter steter Bewegung des schräg gehaltenen Kolbens verjagt man — das Uebersteigen, sowie das Anbrennen vermeidend — das Wasser möglichst vollkommen. Man fügt nun Alkohol hinzu und kocht in gleicher Weise zunächst bis Lösung erzielt, dann bis der Alkohol wieder zumeist verdunstet ist. Darauf löst man in heissem Wasser und entfernt durch Kochen die letzte Spur Alkohol. Sobald die Gesammtflüssigkeit etwa 40 ccm beträgt, fügt man so viel neutrales Kochsalz hinzu, bis die Seife sich abgeschieden hat*. Nach Zusatz von genau 22 ccm Normalschwefelsäure verstopft man den Kolben mit einem durchbohrten, ein langes Rohr tragenden Korke und erhitzt in kochendem Wasser so lange, bis die auf der Mischung schwimmende fette Säure vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Zu der durch kaltes Wasser etwas abgekühlten** Mischung fügt man nun, das auf dem Kolben befestigt gewesene Rohr gut ausspülend, so viel Wasser, dass die Gesammtmischung $1^1/_2$ l beträgt, erhitzt in gleicher Weise noch einige Zeit im Wasserbade, schüttelt dabei häufig um, und lässt nun den in kaltem Wasser ruhig stehenden Kolben vollkommen erkalten***. Nachdem man das Glasrohr nochmals mit wenig Wasser in den Kolben hinein ausgespült hat, lässt man noch 2 ccm Normalalkali unter stetem Umschwenken hinzulaufen u. titrirt endlich mit $^1/_5$ Normalalkali aus, nachdem man einige Tropfen Rosolsäurelösung hinzugefügt hat. Nach dieser Methode ausgeführte Versuche ergaben, dass bei Fetten, welche bei der Verseifung in Wasser lösliche Säuren nicht bilden, die 2 ccm Normalalkali genügen, um die 2 ccm im Ueberschusse hinzugesetzte Normalschwefelsäure zu sättigen. Bei käuflicher Butter dagegen war noch eine nicht unbedeutende Menge $^1/_5$ Normalalkali nothwendig, nämlich auf 1 g Butter. Dabei waren die Resultate genügend übereinstimmend und die Differenz betrug auf 1 g Butter nicht mehr als 0,06 ccm der $^1/_5$ Normallösung. Bei einer Wiederholung der Versuche mit unzweifelhaft reiner Butter ergaben sich jedoch grössere Differenzen, und zwar nahmen dieselben mit der Menge des angewandten Wassers zu. Eine experimentelle Erörterung ergab, dass die Ursache hiervon in der Laurinsäure liegt, welche in viel kaltem Wasser (90000 bis 100000 Thln.) löslich ist. Dieser Umstand beweist, dass die Hehner'sche Methode nicht in allen Fällen anwendbar ist; denn wenn die Butter solcher Art ist, wie die von dem Vf. zu den letztgenannten Versuchen angewandte, so würde durch verlängertes Auswaschen das Resultat verändert werden. Wendet man dagegen das vom Vf. vorgeschlagene Titrirverfahren an unter Benutzung immer gleicher Mengen Butter und Wasser, so kommt jene Fehlerquelle nicht in Betracht. Auf weitere Bemerkungen, die Vf. an diese Methode knüpft, sei hiermit verwiesen. (Z. anal. Chem. 17. 160.)

---

*Wenn man diese Vorsichtsmaassregel versäumte, so würde man Gefahr laufen, nach Zersetzung der Seife eine durch Trübung undurchsichtige Flüssigkeit zu erhalten, die sich in langer Zeit nicht klärt.

**Um Verdunstung von Buttersäuren zu vermeiden.

***Würde der Kolben während des Abkühlens geschüttelt, so würde die unlösliche fette Säure in der wässerigen Flüssigkeit sich so fein vertheilen können, dass einmal diese sich schwer klärte, und dass zweitens bei der durch die feine Vertheilung derselben ertheilten grossen Oberfläche doch eine merkliche Wirkung auf das später zuzufügende Alkali eintreten könnte.

Technische Notizen.

Auskleidung der Bessemerbirne oder des Flussstahlflammofenherdes mit einem Kohlenfutter und Ueberführung des in einem so hergestellten Apparate erzeugten Zwischenproductes in einen Apparat von gewöhnlicher Construction behufs Vollendung des Processes, von J. Osann. D. P. (Ber. Chem. Ges. 11. 1270.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 40. **Chemisches** 2. October 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber ein Verfahren zur völligen Abscheidung des Eiweisses aus thierischen Flüssigkeiten, von FRANZ HOFMEISTER. — Kleine Mittheilungen. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. L. Andreae, Ueber einen *einfachen empfindlichen Temperaturregulator*. Eine gläserne Röhre von 1,5 cm Durchmesser wird U-förmig gebogen, so dass der eine Schenkel etwa doppelt so lang als der andere ist. Der kürzere wird zu einer Spitze ausgezogen, der längere bleibt offen. Dicht unter der oberen Oeffnung wird seitlich ein kurzes Glasrohr rechtwinkelig angeschmolzen. Die obere Oeffnung wird mit einem durchbohrten Korke verschlossen, durch welchen ein Glasrohr geht, welches bis in die Mitte des längeren Schenkels eingeschoben werden kann. Dieses dient für Zuleitung, das seitlich angeschmolzene Rohr für Ableitung des Gases. In die Röhre wird so viel Quecksilber gebracht, dass bei senkrechter Stellung derselben der kürzere Schenkel nicht völlig damit angefüllt ist. Man bringt dann in den letzteren durch die ausgezogene Spitze eine geringe Menge einer flüchtigen Flüssigkeit und schmilzt die Spitze zu. So vorgerichtet ist der Apparat zum Gebrauche fertig. Das Glasrohr, welches das Gas zuführt, wird bis zu einer passenden, durch den Versuch zu bestimmenden Stelle in den Kork hineingeschoben, so dass seine Oeffnung frei über dem Quecksilber endigt, und dann der Apparat in den zu heizenden Raum (Wasserbad etc.) gebracht, so dass der kürzere Schenkel ganz eingetaucht ist. Sobald die Temperatur ein wenig über den Siedepunkt der eingeschlossenen flüchtigen Flüssigkeit steigt, sinkt das Quecksilber im kurzen Schenkel, steigt im langen und schliesst die Oeffnung der eingeschobenen Glasröhre. Um zu verhindern, dass die Flamme ganz verlischt, kann man verschiedene bekannte Einrichtungen treffen. — Die Regulirung geschieht also nicht durch die Ausdehnung von Quecksilber, sondern durch die Aenderung der Maximaltension der flüchtigen Flüssigkeit. Da dieselbe in der Nähe des Siedepunktes einer Flüssigkeit schon sehr gross ist, ist der Regulator sehr empfindlich. Die Maximaltension des Aetherdampfes z. B. nimmt nach REGNAULT von 35° bis 40° um 146 mm zu, d. h. für 0,1° im Durchschnitte um 2,9 mm. Experimente mit Aether lehrten denn auch, dass die Temperatur eines Wasserbades während 5 bis 6 Stunden bis auf 0,04° constant blieb. Die kleinen stets stattfindenden Veränderungen im Gasdrucke haben also auf diesen Regulator keinen merklichen Einfluss. Beim Eintreten des Abendgasdruckes jedoch, welcher ungefähr zwei Mal so gross war als der Druck bei Tage, stieg die Temperatur ein wenig, und zwar um 0,04 und 0,05°. Wenn also dieser Regulator bei genauen Experimenten, die sich auf einen Tag beschränken, gute Dienste leistet, hält er doch nicht die Temperatur Tage lang auf derselben Höhe. Auch Veränderungen im atmosphärischen Drucke sind nicht ohne Einfluss; steigt z. B. die Barometerhöhe, so wird eine höhere Temperatur erforderlich sein, um das Quecksilber zu der früheren Höhe steigen zu machen. Indess ist die mittlere tägliche Aenderung der Barometerhöhe in unserer Breite nur 0,65 mm, also kleiner als die oben angegebene Veränderung der Maximaltension für 0,1°. — Verschiebt man die Gaszuleitungsröhre, so kann man die Temperatur willkürlich um Grade u. Theile von Graden verändern. Als flüchtige Flüssigkeiten empfiehlt Vf. für Temperaturen unter 110° Aether, Methylalkohol, Aceton, mehrere Arten Petroleumäther, Alkohol u. Wasser. (Wiedem. Ann. 4. 614.)

Ferd. Hurter, Ueber ein *Anemometer für Laboratoriumsgebrauch.* (Pol. J. **229**. 160.)
P. Casamajor, Ueber eine *Löthrohrlampe und Löthrohrkerze.* (Chem. N. **38**. 13.)
P. Casamajor, Ueber ein *kurzes Taschenlöthrohr und über Kohlenbohrer.* (Chem. N. **38**. 51.)

2. Allgemeine Chemie.

F. M. Raoult, Ueber die *Dampfspannung und den Erstarrungspunkt der Salzlösungen.* Die Spannung des Dampfes einer Salzlösung ist geringer als die von reinem Wasser bei gleicher Temperatur; die Differenz ist nach den Untersuchungen von Wüllner proportional dem Gewichte des in einer constanten Wassermenge gelösten Salzes. Andererseits ist die Erstarrungstemperatur einer Salzlösung immer niedriger als die von reinem Wasser und die Differenz ist ebenfalls proportional dem Gewichte des in einer constanten Wassermenge gelösten Salzes. Die Verminderung der Spannung und die Erniedrigung des Erstarrungspunktes entsprechen übrigens ein und derselben chemischen Action, welche in der Abscheidung einer kleinen Menge reinen Wassers, sei es in der Form von Dampf, oder in der Form von Eis besteht, und beide Erscheinungen scheinen auch auf dieselbe Ursache zurückzuführen zu sein, nämlich auf die Affinität der Salzlösung zum Wasser. Wenn dem so ist, so müssen beide Wirkungen denselben Gesetzen folgen. Wie erwähnt, variiren sie in demselben Sinne, wenn bei unveränderter Natur des Salzes die Quantitäten desselben geändert werden. Die vorliegenden Untersuchungen sollen darüber entscheiden, ob das Gleiche stattfindet, wenn bei unveränderter Quantität des Salzes die Natur desselben sich ändert. Hierzu wäre es nöthig, die beiden Erscheinungen, um die es sich handelt, bei hinreichend niedrigen und einander nahestehenden Temperaturen zu vergleichen, damit die Constitution der Salzlösung bei den beiden Vergleichstemperaturen als unverändert betrachtet werden darf. Allein da die Spannungsmessungen in der Nähe von 0° nur schwierig und ungenau auszuführen sind, so hat es Vf. vorgezogen, die Messung der Spannungen bei 100° vorzunehmen. Da nun aber nicht anzunehmen ist, dass innerhalb eines Intervalles von 100° die Lösungen wasserhaltiger Salze genügend miteinander vergleichbar sind, so hat er seine Versuche nur auf Salze ausgedehnt, welche kein Wasser aufnehmen, und für solche kommt jenes Bedenken weniger in Betracht. Der Erstarrungspunkt der Salzlösungen wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt. Der Gehalt der Lösungen war immer derselbe, nämlich 45 dg Salz auf 100 g Wasser. Die Dampfspannung der Salzlösungen wurde der Controle wegen nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Bei der ersteren benutzte man einen Apparat, ähnlich dem von Dalton angewendeten, welcher aus zwei Dampfbarometern besteht, von denen das eine mit der Salzlösung, das andere mit reinem Wasser gefüllt ist; beide sind in demselben Gefässe von siedendem Wasser umgeben. Die zweite Methode gründet sich auf die Beobachtung des Siedepunktes der Lösungen. 300 ccm derselben wurden in einer Platinretorte, welche mit Rückflusskühler versehen war, zum Sieden gebracht, und während man die Siedetemperatur ablas, wurde das Sieden regelmässig gemacht, indem man einen schwachen elektrischen Strom durch die Flüssigkeit leitete. Unter diesen Umständen entspricht die Spannung des Dampfes der siedenden Lösung dem Barometerstande. Bezeichnet man mit f die Dampfspannung der Salzlösungen bei einer gegebenen Temperatur, mit f' die des reinen Wassers bei derselben Temperatur, mit P das Gewicht des wasserfreien Salzes, welches in 100 Wasser gelöst ist, mit K einen Coëfficienten, welcher für dasselbe Salz innerhalb eines Intervalles von einigen Graden als constant anzunehmen ist, so hat man: $f'-f = KPf'$. Diese Formel gestattet K zu berechnen. Ist der Coëfficient K bestimmt, so braucht man ihn nur mit $P \times 760$ zu multipliciren, um die Differenz der Spannungen $f'-f$ bei 100° zu erhalten. Die Resultate, welche nach diesen beiden Methoden erhalten wurden, stimmten immer gut miteinander überein, so dass man daraus das Mittel nehmen konnte. Um die Vergleichung der Zahlen, welche sich auf die Erniedrigung des Erstarrungspunktes und der Dampfspannung beziehen, zu erleichtern, wurden die erhaltenen Resultate durch das Gewicht des in 100 Thln. Wasser gelösten Salzes dividirt und dadurch auf 1 procentische Lösungen reducirt. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Name der gelösten Salze	Differenz des Gefrierpunktes reinen Wassers und einer einprocent. Salzlösung	Differenz bei 100° zwischen der Dampfspannung reinen Wassers u. einer einproc. Salzlösung
Quecksilberchlorid	0,048°	0,058° × 7,6 mm
Quecksilbercyanid	0,059	0,087 × 7,6
Salpeters. Blei	0,104	0,110 × 7,6
„ Barium	0,145	0,137 × 7,6
„ Silber	0,145	0,160 × 7,6
Kaliumeisencyanid	0,146	0,165 × 7,6
Neutrales chroms. Kalium	0,200	0,213 × 7,6
Schwefels. Kalium	0,210	0,201 × 7,6
Jodkalium	0,215	0,225 × 7,6
Chlorsaures Kalium	0,215	0,240 × 7,6
Salpeters. Kalium	0,245	0,280 × 7,6
Schwefels. Ammonium	0,273	0,230 × 7,6
Bromkalium	0,295	0,310 × 7,6
Salpeters. Natrium	0,347	0,380 × 7,6
„ Ammonium	0,378	0,361 × 7,6
Chlorkalium	0,446	0,450 × 7,6
Chlornatrium	0,600	0,604 × 7,6
Chlorammonium	0,639	0,565 × 7,6

Aus dieser Tabelle ergiebt sich Folgendes: 1. Die Differenz der Dampfspannung, sowie die Erniedrigung des Gefrierpunktes variiren beträchtlich mit der Natur des gelösten Salzes: 2. in Bezug auf ihre Fähigkeit, die Dampfspannung zu erniedrigen und den Gefrierpunkt herabzudrücken, gehören die wasserfreien Salze derselben Ordnung an; 3. die Fähigkeit der wasserfreien Salze, die genannten Effecte hervorzubringen, ist im Allgemeinen um so grösser, je geringer ihr Moleculargewicht ist. (C. r. **87**. 167.)

Potilizin, Ueber *Reactionen, welche unter dem Einflusse der dunklen Entladung* vor sich gehen und über *Verbindung des Sauerstoffes mit Stickstoff beim Erhitzen*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1261.)

J. H. Gladstone und **Alfr. Tribe**, *Analogien zwischen der Wirkung des Kupferzinkpaares und des occludirten, sowie nascirenden Wasserstoffes*. (J. Chem. Soc. **33**. 306; C.-Bl. 1878. 597.)

J. W. Thomas, Ueber die *Einwirkung von Salzsäure auf verschiedene Salze*. Verschiedene Nitrate, Tartrate, Citrate, Chromate, Antimoniate, Hypochlorite, Sulphate, Permanganate, Ferrocyanide, Oxalate etc. wurden theils mit trocknem Salzsäuregase, theils mit Salzsäure in wässeriger Lösung behandelt u. die entstandenen Producte untersucht. (Chem. N. **37**. 246.)

E. J. Mills und **D. Wilson**, Ueber die *Einwirkung von Oxyden auf Salze*. Es wurde die Einwirkung von Wolframsäure, Kieselsäure und Titanoxyd auf kohlensaures Kali bei höherer Temperatur beobachtet und der Gewichtsverlust (durch Austreibung der Kohlens.) bestimmt. (Chem. N. **37**. 246.)

Berthelot, Neue Beobachtungen über die *chemischen Wirkungen des elektrischen Effluviums* und über die *Ueberschwefelsäure*. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 363; C.-Bl. 1878. 201.)

Berthelot, Ueber die *Hydrate der Hydrosäuren*. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 338; C.-Bl. 1878. 202.)

3. Anorganische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *salpetrigen Gase aus Salpetersäure und Stärke und diejenigen in den Schwefelsäurekammern*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1229.)

Th. Bayley, Ueber das *Verhalten von Metallsalzlösungen zu Filtrirpapier* und über den *Nachweis von Cadmium*. (J. Chem. Soc. **33**. 304; C.-Bl. 1878. 453.)

G. S. Johnson, Ueber *Ammoniumtrijodid*. Dasselbe wurde durch Sättigen einer wässerigen Lösung von Jodammonium mit Jod erhalten, wie auch durch Zusammenreiben von Jodammonkrystallen mit Jod und ein wenig Wasser. Verdunsten über Schwefelsäure lieferte nach einigen Tagen die Verbindung in dunkelblauen Prismen, die mit viel Wasser versetzt zerfallen, in wenig Wasser aber sich unverändert lösen. (Chem. N. **37**. 246; Ber. Chem. Ges. **11**. 1268.)

W. W. Fischer, Ueber das *Mangantetrachlorid*. Verf. hat die Chloride untersucht, welche entstehen, wenn man Mangansuperoxyd und Mangansesquioxyd mit starker Salzs.

bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Er fand, dass, wenn höhere Oxyde als das Oxydul mit überschüssiger starker Säure behandelt werden, braune Flüssigkeiten entstehen, welche eine höher gechlorte Manganverbindung, wahrscheinlich $MnCl_4$, enthalten. Diese zerfällt leicht in Manganchlorür und freies Chlor und beim Verdünnen mit Wasser wird Mangansuperoxydhydrat gebildet. Durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder alkalischen Chloriden scheint die Verbindung $MnCl_4$ beständiger zu werden; es ist wahrscheinlich, dass dieselbe nur in einem ähnlichen Zustande existirt wie das Wasserstoffplatinchlorid. (Chem. News **37**. 270.)

4. Organische Chemie.

Jawein, Ueber *Hexylen aus Dimethylpropylcarbinol.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1258.)

M. Lwow, Ueber die *Polymerisation des Vinylbromürs durch das Licht.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1258.)

P. und **A. Saytzeff**, *Darstellung von Diallylpropylcarbinol* aus normalbuttersaurem Aethyl, Jodallyl und Zink. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1259.)

L. Henry, Bemerkungen über die *Constitution des Diallyls.* Sorokin hat Diallyl mit Chromsäuremischung oxydirt und dabei Essigsäure erhalten (S. 611). Er findet dies im Widerspruch mit der allgemein angenommenen Formel $\Theta H_2{=}\Theta H{-}\Theta H_2{-}\Theta H_2{-}\Theta H{=}\Theta H_2$. Vf. hat sich schon seit längerer Zeit mit der Erörterung der Structur dieses Kohlenwasserstoffes beschäftigt. Vor zwei Jahren oxydirte er das Diallyl durch Chromsäuremischung und durch übermangansaures Kali bei Gegenwart von Schwefelsäure sowohl in der Kälte als auch in der Wärme, und erhielt Essigsäure, doch nur in geringen Mengen, ferner Kohlensäure und Ameisensäure. Wurde dagegen mit Salpetersäure oxydirt, so entstand keine Essigsäure. Diese anscheinend widersprechenden Resultate stehen gleichwohl miteinander im Einklange und erklären sich ganz natürlich, wenn man die oben angegebene Formel des Diallyls als richtig annimmt. Da das Diallyl nach dieser Formel keine Kohlenwasserstoffgruppe ΘH_3 enthält, so kann es als solches auch nicht Essigsäure liefern, was, wie erwähnt, mit Salpetersäure auch in der That nicht der Fall ist. Wenn dagegen bei Gegenwart von Schwefelsäure Essigsäure entsteht, so entsteht diese unmittelbar aus dem Producte, welches sich durch die Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Diallyl selbst bildet. Unter dem Einflusse der Schwefelsäure und des Wassers wandelt sich die Propylengruppe $-\Theta H{-}\Theta H_2$, wie man weiss, in die Alkoholgruppe $-\Theta H(\Theta H){-}\Theta H_3$ um. Das Diallyl oder Dipropylenyl: $\Theta H_2{:}\Theta H.\Theta H_2{-}\Theta H_2.\Theta H{:}\Theta H_2$, liefert dasselbe System zwei Mal, nämlich den disecundären Glykol (I) oder vielmehr dessen Anhydrid (II):

$$\text{I.}\ \begin{array}{l}\Theta H_2{-}\Theta H(\Theta H){-}\Theta H_3\\ |\\ \Theta H_2{-}\Theta H(\Theta H){-}\Theta H_3\end{array}\qquad \text{II.}\ \begin{array}{l}\Theta H_2{-}\Theta H{-}\Theta H_3\\ |\qquad\ >\Theta\\ \Theta H_2{-}\Theta H{-}\Theta H_3\end{array}$$

oder das Hexylenoxyd, $\Theta_6H_{12}\Theta$, wie es aus den Versuchen von W. R. Jekyll (1871) hervorgeht. Dieser Körper giebt nun nach des Vfs. Ansicht bei der Oxydation des Diallyls unter den oben angegebenen Bedingungen Essigsäure. Da aber das Oxyd nur in geringer Menge entsteht, so kann die Essigsäure nur in geringer Menge auftreten. Vf. erinnert daran, dass er aus dem Diallyl, $\Theta_3H_5{-}\Theta_3H_5$, das Dipropargyl, $\Theta_3H_3{-}\Theta_3H_3$, einen Diacetylenkohlenwasserstoff dargestellt hat, welcher Dicupro- u. Diargentiverbindungen bildet und zugleich tetra- u. octovalent ist. Die Entstehung dieser Verbindung u. seine so ausserordentlich charakteristischen Eigenschaften erklären sich nur, wenn man für das Diallyl die obige Formel annimmt:

$$\begin{array}{l}\Theta H_2{-}\Theta H{=}\Theta H_2\\ |\\ \Theta H_2{-}\Theta H{=}\Theta H_2\end{array}\qquad \begin{array}{l}\Theta H_2{-}\Theta{\equiv}\Theta H\\ |\\ \Theta H_2{-}\Theta{\equiv}\Theta H.\end{array}$$

Vf. betrachtet diese Thatsache für sehr entscheidend über die Constitution des Diallyls. Er hat ferner vor einigen Jahren das Diallyldichlorhydrin, $\Theta_3H_5(\Theta H)Cl{-}\Theta_3H_5(\Theta H)Cl$, dargestellt. Wenn das Diallyl wirklich Dipropylenyl ist, so muss dieses Dichlorhydrin ein diprimärer zweifach gechlorter Glykol von der Formel I sein und in dieser Eigenschaft durch Oxydation eine zweibasische Säure (II) liefern:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l}\Theta H_2{-}\Theta HCl{-}\Theta H_2\Theta H\\ |\\ \Theta H_2{-}\Theta HCl{-}\Theta H_2\Theta H\end{array}\qquad \text{II.}\ \begin{array}{l}\Theta H_2{-}\Theta HCl{-}\Theta\Theta\Theta H\\ |\\ \Theta H_2{-}\Theta HCl{-}\Theta\Theta\Theta H.\end{array}$$

Vf. hat versucht diese Säure durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Dichlorhydrin darzustellen, aber ohne Erfolg. Es wurde nur Oxalsäure gefunden. Ohne Zweifel macht die Gegenwart der Gruppe $=\Theta HCl$ diese Säure gegenüber der Salpetersäure ausserordentlich angreifbar. Wie dem aber auch sei, so giebt es unter den bis jetzt bekannten Thatsachen hinreichende Daten, um die oben angegebene Formel des Diallyls, wenn nicht für gewiss, so doch für höchst wahrscheinlich zu halten. Die einzige Einwendung, welche man

machen könnte, wie es auch Tollens (Ber. Chem. Ges. **6**. 591) gethan hat, ist die relative Flüchtigkeit dieses Kohlenwasserstoffes. Die Allylverbindungen haben im Allgemeinen denselben Siedepunkt wie die Orthopropylverbindungen; das Diallyl müsste deshalb bei 69 bis 71° sieden wie das normale Dipropyl, $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$, und nicht bei 59—60° wie das Diisopropyl, $(CH_3)_2-CH-CH-(CH_3)_2$; doch findet Vf. hierin keinen hinreichenden Grund, um jene Formel zu verwerfen. Das Dipropyl selbst hat einen um 10° niedrigeren Siedepunkt, als ihm der Theorie nach zukommt; es müsste eigentlich bei 80° sieden, weil das isomere Diisopropyl bei 60° siedet und weil die normalen Propylverbindungen einen um etwa 10° höheren Siedepunkt haben, als die Isopropylderivate. Angesichts dieser so häufig vorkommenden Anomalien bezüglich der Siedepunkte legt Vf. der Flüchtigkeit in Bezug auf Constitution einen weniger bedeutenden Werth bei. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 50.)

P. Lauterbach, Ueber eine *neue Bildungsweise des Nitroäthans:* durch trockne Destillation eines Gemenges von äthylschwefelsaurem Kalium und salpetrigs. Natrium. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1225.)

A. Horstmann, Ueber die *Constitution des Dampfes der Essigsäure.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1287.)

T. H. Norton und **J. Tscherniak**, Ueber eine *neue Darstellungsweise des Glykolsäureäthers.* Das Glykolid besitzt alle Eigenschaften eines zweiatomigen Anhydrids. Es fixirt 1 Mol. Wasser unter Entstehung von Glykolsäure und verbindet sich mit Ammoniak, Aethylamin und Phenylamin zu substituirten Glykolamiden. Die Vff. zeigen durch die vorliegende Untersuchung, dass seine Einwirkung auf Aethylalkohol ganz analog ist, indem es damit Aethylglykolat giebt. Man schliesst das Glykolid mit der äquivalenten Menge absoluten Alkohols in Röhren ein und erhitzt mehrere Stunden lang auf 200°, verdünnt dann den Inhalt der Röhren mit Wasser und setzt Kaliumcarbonat in genügender Menge zu, um den aufschwimmenden Aether von der Salzlösung zu trennen. Jener wird getrocknet und destillirt; er geht bei 155° über. Die Ausbeute entspricht fast der theoretischen Menge. Der Glykolsäureäther entsteht hier durch directe Addition von 1 Mol. Alkohol zu 1 Mol. Glykolid nach der Gleichung

$$C_2H_2O_2 + C_2H_6O = CH_2HO - CO_2C_2H_5.$$

Es ist wahrscheinlich, dass das Mercaptan in ganz ähnlicher Weise auf das Glykolid reagiren und den Aether einer neuen Thioglykolsäure geben wird:

$$C_2H_2O_2 + C_2H_5SH = CH_2OH-COSC_2H_5.$$

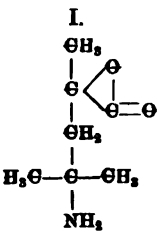
(C. r. **87**. 30.)

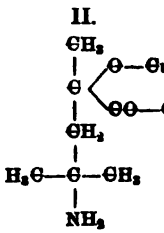
Ad. Wurtz, *Einwirkung von Wärme auf den Aldol.* Das Hauptproduct dieser Einwirkung ist Crotonaldehyd, wie bereits früher angegeben; es entsteht ausserdem eine geringe Menge gewöhnlicher Aldehyd und unter gewissen Umständen ein neues Polymeres des Aldehyds. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung erfolgt, variirt; mitunter beginnt letztere und vollendet sich bei 140°, indem die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt, von denen die obere, stark gefärbte, den Crotonaldehyd u. die übrigen Producte enthält; mitunter kann der Aldol aber auch eine Temperatur von 160° ja 180° vertragen, ohne sich erheblich zu färben. Nach dem Erkalten ist die schwach braun gefärbte Flüssigkeit leicht beweglich und giebt bei der Destillation Crotonaldehyd, welcher eine kleine Menge gewöhnlichen Aldehyds enthält, Wasser und zwischen 120 und 250° ölige Producte ohne bestimmten Siedepunkt, endlich zwischen 250 und 300° eine Flüssigkeit, welche ein in Wasser lösliches Product enthält und die Zusammensetzung des Aldehyds besitzt. Der am schwersten flüchtige Theil wurde einige Stunden lang auf 180° erhitzt, um den Rest des Aldols, der darin noch enthalten sein konnte, zu zerstören. Durch Fractioniren konnte man eine zwischen 180° u. 185° siedende fast farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit abscheiden, welche das erwähnte Polymere des Aldehyds ist. Dieser Körper ist eine dicke, aber weit weniger zähe Flüssigkeit als der Aldol selbst; er geht bei 170° unter einem Drucke von 2 cm über. Seine wässerige Lösung reducirt Kupferlösung und ammoniakalisches Silbernitrat; aber es lässt sich nicht sagen, ob diese Reduction nicht vielleicht durch eine geringe Menge fremder Substanz bewirkt wird. Man kann diese polymere Verbindung aus den über 250° destillirenden Zersetzungsproducten des Aldols abscheiden, wenn man dieselben mit Wasser schüttelt, die wässerige Schicht trennt und im Vacuum trocknet, nachdem man zuvor mit Aether eine geringe Spur Oel beseitigt hat. Es hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, welche fast die Zusammensetzung des Aldehyds hat und sich im Vacuum destilliren lässt. (C. r. **87**. 45.)

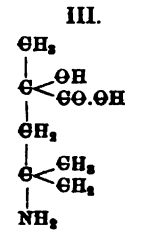
W. Foster, Ueber die *Einwirkung von unterbromigsauren Alkalien auf Ammoniumsalze, Harnstoff und Oxamid.* Vf. giebt eine Uebersicht über das, was über die genannte Reaction bis jetzt bekannt ist, und fügt einige Versuche hinzu, durch welche er in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtern bestätigt, dass die Wirkung bis zu einer gewissen Grenze mit der Concentration der Flüssigkeit variirt. Er beschreibt dann die Einwirkung von alkalischem Hypobromit auf Oxamid, wobei er fand, dass letzteres 74,87 p. c. seines Stickstoffes entwickelt. (Chem. N. **37**. 270.)

W. Heintz, Ueber *Amidotrimethyloxybuttersäure (Amidotrimethylbutilactinsäure).* Bei

Einwirkung von Blausäure auf salzsaures Diacetonamin (1877. 805) erhielt Vf. als Hauptproduct einen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{15}N_2OCl$, welcher durch Kochen mit Salzsäure in eine Verbindung überging, die als eine Amidotrimethylbutilactid (I) angesprochen wurde. Wenn hierzu eine Berechtigung vorliegen soll, so muss durch Einwirkung von Basen auf dieses Lactid die demselben entsprechende Milchsäure, also eine Amidotrimethyloxybuttersäure entstehen. Dies geschieht in der That, wenn man das Lactid eine Zeit lang mit Wasser und Barythydrat kocht; fügt man dann dieser Lösung genau soviel Kupfervitriollösung hinzu, als zur Ausfällung des Baryts erforderlich ist, so entsteht beim Kochen mit viel Wasser eine schön blaue Lösung, die heiss filtrirt beim Erkalten oder beim Verdunsten im Wasserbade kleine blaugrüne mikroskopische Krystalle absetzt, welche das Kupfersalz der Amidotrimethyloxybuttersäure (II) sind. Die freie Amidosäure (III) kann aus diesem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden, indem man dasselbe aufs Feinste zerrieben in viel Wasser vertheilt und nun das Gas hineinleitet. Das Schwefelkupfer ist aber schwierig abzufiltriren. Am besten geschieht es durch Schütteln mit sorgfältig gereinigter Thierkohle. Die Amidotrimethyloxybuttersäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen kaum oder nicht löslich in Alkohol und Aether, selbst beim Kochen. Aus der wässerigen Lösung kann sie daher durch Alkohol gefällt werden. Wenn die wässerige Lösung freiwillig verdunstet, so scheidet sie sich oft in einzelnen grossen Krystallen aus, welche als klinorhombische Prismen erscheinen. Auf Lackmuspapier wirkt sie nicht ein. Wird die Amidosäure gelinde erhitzt, so bildet sich Wasser u. das Lactid sublimirt in glänzenden farblosen prismatischen Krystallen. Silberoxyd wird von der wässerigen Lösung der Säure in Menge aufgelöst. Die Lösung verdunstet allmälig zu einer syrupartigen Flüssigkeit, die endlich in eine feste gummiartige Masse übergeht. Die concentrirte wässerige Lösung dieser Verbindung wird durch Alkohol nicht gefällt. Dieser Eigenschaften der Silberverbindung willen hat sich Vf. begnügt, die Existenz derselben zu erweisen. — Die Amidosäure giebt auch Verbindungen mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure. Es ist hierdurch erwiesen, dass der als Amidotrimethylbutilactid bezeichnete Körper bei Einwirkung von starken Basen in eine Amidosäure übergeht, welche alle Eigenschaften der bekannten Amidosäuren besitzt. Man könnte sie ohne Weiteres in die Gruppe der Glykokolle einreihen, wenn sie sich nicht dadurch davon unterschiede, dass sie im Moleküle nicht 2, sondern 3 Atome Sauerstoff enthält. Aus der Bildungsweise ergiebt sich, dass dieser Sauerstoff in Form eines Hydroxyls in der Säure enthalten ist. Die Substanz ist also sowohl eine Basis, als eine Säure, als auch endlich ein Alkohol. (Ann. Chem. **192**. 329.)







W. Heintz, Ueber die Producte der *Einwirkung der Blausäure auf salz. Diacetonamin*. In der unter gleichem Titel früher (1877. 805) veröffentlichten Arbeit hat Vf. erwähnt, dass bei Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von salzsaurem Diacetonamin in wässeriger Blausäure neben dem dort beschriebenen Amidotrimethylbutilactid noch andere Substanzen gebildet werden, deren Untersuchung aber damals durch einen Zufall unmöglich gemacht wurde. Er hat die Arbeit wieder aufgenommen und es ist ihm gelungen, drei andere Körper in chemisch reinem Zustande abzuscheiden, nämlich Amidotrimethyloxybuttersäure (s. d. vor. Arbeit), Amidobuttersäure und eine Base von der empirischen Zusammensetzung $C_7O_{14}N_2O$. Zur Entscheidung der Frage, ob es etwa diese Base sei, welche bei Einwirkung von Salzsäure auf das bei 120° erhitzte Gemisch von salzs. Diacetonamin und wässeriger Blausäure in das Amidotrimethylbutilactid übergeht, wurden Versuche ausgeführt, welche die Frage verneinend beantworteten. Dagegen ergab sich, dass die in der vorliegenden Arbeit gewonnene Base $C_7H_{14}N_2O$ als ein Nitril und die in dem früher beschriebenen salzs. Salze enthaltene gleich zusammengesetzte Base als das isomere Carbylamin anzusehen ist. Man kann dieselben daher mit den Namen *Amidotrimethyloxybutyronitril* und *Amidotrimethyloxypropylocarbylamin* oder vielleicht, um nur die Abstammung derselben anzudeuten und zugleich die Namen zu kürzen, als *Nitrolodiacetonamin* und *Carbylodiacetonamin* bezeichnen. Bei Einwirkung der Blausäure auf salzs. Diacetonamin bei 120° entstehen also hauptsächlich zwei isomere Körper, das salzs. Carbylodiacetonamin und das salzs. Nitrilodiacetonamin. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht ersteres in Amidotrimethylbutilactid und wenig Amidotrimethyloxybuttersäure über, während letzteres im Wesentlichen unverändert bleibt. Was die Bildung der Amidobuttersäure betrifft, so lässt sich dieselbe dadurch erklären, dass das salzs. Diacetonamin durch die Einwirkung von Salzsäure zuerst in Aceton und in salzs. Amidodimethylcarbylamin übergeht, welches letztere sich

dann mit Salzsäure und Wasser in Chlorammonium und die salzs. Verbindung derjenigen Amidobuttersäure übergeht, welche als Amidodimethylessigsäure zu bezeichnen ist. Aus diesen Verbindungen entstehen bei der oben genannten Reaction noch andere Körper, deren Natur aber nicht festgestellt werden konnte. Schliesslich geht Vf. noch auf die Constitution des Amidotrimethylbutilactids (s. vor. Mitth.) ein und beschreibt Versuche, welche er zur Feststellung der Constitution desselben ausgeführt hat. Es handelte sich dabei darum, festzustellen, ob der Körper vielleicht nicht als das Lactid der Amidotrimethyloxybuttersäure, sondern vielmehr als ein Imid betrachtet werden müsse, und deshalb wurde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das vermeintliche Lactid untersucht. Es wurde dabei *Trimethyloxybutilactid*, $CH_3—C(CO)—CH_2—C(CH_3)_2—OH$, erhalten, wohl das erste Beispiel eines Lactidalkohols. — Hieraus nun ergiebt sich, dass das Amidotrimethylbutilactid wirklich ein Amid, nicht aber ein Imid ist, u. dass die ihm früher gegebene Structurformel in der That die richtige ist. (Ann. Chem. **192**. 339.)

P. Degener, Ueber die *Einwirkung schmelzender Alkalien auf Benzolsulphonsäure*. Um zu erforschen, ob die Wahl und die Menge des Alkalis für die Menge des nach der Gleichung $C_6H_5SO_3H + 2KOH(NaOH) = C_6H_5OH + K_2SO_3$ gebildeten Phenols irrelevant ist, hat Vf. die Natron- und Kalisalze der Benzolsulphonsäure abwechselnd mit schmelzendem Kali, Natron und Natronkali bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Die Versuche haben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate ergeben, wo die Zahlen der letzten Columne Procente von der theoretischen Menge bedeuten. Daraus ergiebt sich, dass die intensivste Phenolbildung bei ausschliesslicher Anwendung von Kali stattfindet, wobei die Menge des gebildeten Phenols proportionel mit der Temperatur und der Quantität des Kalis wächst.

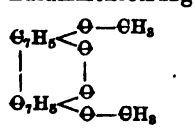
Nummer des Versuches	Zahl der Moleküle		Temperatur	Gebildetes Phenol
1	1 KOH	1 $C_6H_5SO_3K$	253°	23,03 p. c.
2	2 „	1 „	210	7,23
3	2 „	1 „	221,5	21,24
4	2 „	1 „	235	26,61
5	2 „	1 „	259	72,09
6	2 „	1 „	267	79,37
7	4 „	1 „	223	16,61
8	4 „	1 „	236	26,10
9	4 „	1 „	255	87,68
10	6 „	1 „	224	20,35
11	6 „	1 „	252	96,23
12	2 NaOH	1 $C_6H_5SO_3Na$	209	0,91
13	2 „	1 „	221	1,57
14	2 „	1 „	232	3,16
15	2 „	1 „	281,5	25,79
16	3 „	1 „	291	22,02
17	6 „	1 „	221	1,72
18	3 KOH 1 NaOH	2 „	211	1,87
19	3 „ 1 „	2 „	223	1,63
20	3 „ 1 „	2 „	239	2,19
21	3 „ 1 „	2 „	277	39,25
22	3 „ 1 „	2 „	360	64,76
23	5 „ 3 „	2 „	221	3,25
24	3 „ —	1 „	257	75,99

(J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 394.)

H. J. H. Fenton, *Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf Harnstoff*. (J. Chem. Soc. **33**. 300; C.-Bl. 1878. 476.)

Th. Diehl und **V. Merz**, Ueber *Trioxychinon* u. *Diacetylresorcin*. Benzoloxychinone, ohne weitere Substituenten im Benzolmolekül als den Sauerstoff, sind noch unbekannt. Die Vff. erhielten durch Erhitzen von Amidodiimidoresorcin mit verdünnter Salzsäure *Trioxychinon*, $C_6H_4O_5$. Aehnlich wie diese Trioxyverbindung lassen sich auch andere Oxychinone erlangen. Versuche, das Diacetylresorcin in Tetranitroresorcin überzuführen, welche L. Meyer übernommen hat, lieferten nicht dieses, sondern neben noch intacter Styphninsäure (bez. deren Diacetat) in Wasser lösliche farblose Krystalle einer aciden Substanz, welche den Fettkörpern anzugehören scheint. Vielleicht lässt sich das Tetranitroresorcin oder ein anderes Pernitrophenol aus den zustehenden gesättigt alkylirten Phenolen gewinnen, um so incl. das Material zum Peroxybenzol in den Händen zu haben. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1229.)

R. Nietzki, Ueber einige *Derivate des Hydrotoluchinons*. Hydrotoluchinon wurde durch Behandeln mit Jodmethyl, Aetznatron und Methylalkohol in das Dimethylhydrotoluchinon übergeführt. Aus diesem erhielt man, indem man es in verdünnter Essigsäure löste und mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure mischte ein krystallinisches Product von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_4$, *Dioxymethyl-Ditolylchinon*, von der Constitution



Dasselbe geht durch die reducirenden Agentien (Schwefelammonium) leicht in das entsprechende Hydrochinon, $C_{16}H_{18}O_4$, über, welches ebenfalls krystallinisch ist und durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 190° in geschlossenem Rohre unter Elimination der Methylgruppen in einen in farblosen glänzenden Blättern krystallisirenden Körper übergeht. Die Krystalle geben bei 100° langsam Wasser ab u. haben bei 120° getrocknet die Formel $C_{14}H_{12}O_3$. Demnach wäre ausser den Methylgruppen auch noch ein Wassermolekül ausgetreten, wahrscheinlich in Folge einer inneren Anhydrisation, so dass dem Körper die Constitutionsformel $OH-C_7H_5-O-C_7H_5-OH$ zukommen dürfte. Eine Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen die krystallisirte Verbindung beim Trocknen erleidet, ergab den Verlust von genau 1 Mol. H_2O, wonach die krystallinische Substanz die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ haben würde. Vf. ist jedoch nicht sicher, ob dieselbe das Tetraoxyditolyl ist oder ob nicht vielmehr das abgegebene Wasser die Rolle des Krystallwassers spielt. Durch Destilliren über erhitztem Zinkstaube entwickelte sich daraus ein angenehm citronenartig riechender Kohlenwasserstoff. Neben dem oben erwähnten Dimethylhydrotoluchinon hatte sich auch noch eine gewisse Menge Monomethylhydrotoluchinon, $C_8H_{10}O_2$, gebildet, welches isolirt wurde. Dieses geht bei der Oxydation mit Chromsäuremischung nicht (was eigentlich erwartet wird) in das obige Chinon, $C_{16}H_{16}O_4$, über, sondern giebt vielmehr unter Abspaltung der Methylgruppe Toluchinon. Verf. knüpft hieran theoretische Betrachtungen, welche zu der Ansicht führen, dass es zwei Monomethyläther des Hydrotoluchinons giebt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1278.)

Ad. Baeyer und **J. B. Burkhardt**, Ueber das *Diimidophtaleïn des Phenols*. Dasselbe entsteht, wenn man Phenolphtaleïn mit wässerigem Ammoniak behandelt. Es ist saurer Natur, löst sich in Alkalien und wird durch Säuren daraus gefällt. Deshalb ist die Annahme, dass es durch Vertretung der Hydroxyle durch Amidogruppen aus dem Phenolphtaleïn entstanden sei, wonach ihm die Formel $C_6H_4(COC_6H_4NH_2)_2$ zukommen würde, unstatthaft. Die Vff. stellten daraus das Tetrabrom- und das Dibromdinitroderivat dar. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1297.)

E. Bourgoin, Ueber die *Löslichkeitscurven der Salicyl- und Benzoësäure*. (C. r. **87**. 62.)

E. J. Smith, Ueber eine *Dichlorsalicylsäure* und einige *Abkömmlinge der bei 172° schmelzenden Monochlorsalicylsäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1225.)

Rich. Meyer, *Oxydation der Cuminsäure durch übermangansaures Kali*. Hierbei entsteht neben Terephtalsäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$, welche 1 Atom O mehr enthält als die Cuminsäure, also aus dieser durch Ersetzung von 1H durch HO entstanden ist. Da sie bei weiterer Oxydation durch Chromsäuremischung in Terephtalsäure übergeht, so hat die Hydroxylirung nicht im Kerne, sondern in der Seitenkette stattgefunden u. Vf. nennt die Säure deshalb *Oxypropylbenzoës*. Eine Vergleichung derselben mit anderen Säuren von gleicher Zusammensetzung (Oxy- und Isooxycuminsäure) soll vorgenommen werden. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1283.)

J. Persoz, Ueber die *Einwirkung der Aminchlorhydrate auf das Glycerin*. Hanriot hat vor Kurzem (S. 501) eine Arbeit über die Einwirkung von Monochlorhydrin auf Trimethylamin veröffentlicht. Vf. hat bereits vor mehreren Jahren (1874) eine Untersuchung begonnen, welche zum Zwecke hat, die Einwirkung des Glycerins auf die aromatischen Amine und Diamine bei Gegenwart von Salzsäure zu studiren. Obwohl diese Versuche nicht identisch mit denjenigen von Hanriot sind, so ist es doch immerhin möglich, dass Letzterer auf denselben Weg gelangt wie der Verfasser. Derselbe theilt deshalb mit, dass er bereits im Februar 1876 bei der Pariser Academie ein versiegeltes Packet niedergelegt hat, welches eine Auseinandersetzung seiner ersten Beobachtungen und des Zieles, das er zu erreichen hofft, enthält. Er theilt vorläufig mit, dass seine Methode in der directen Erhitzung von Glycerin mit den Chlorhydraten der Amine und Diamine, besonders der der aromatischen Reihe, besteht. Erhitzt man z. B. Glycerin mit salzs. Anilin, so erhält man leicht die Phenylderivate des Glyceramins neben einer Reihe secundärer Producte. (C. r. **87**. 31.)

Krakau, Untersuchung des *Styrols und seiner Polymeren*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1259.)

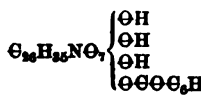
Ad. Baeyer, *Synthese des Isatins und des Indigblaus*. Nitrosooxindol, $C_6H_4<^{CH(NO)CO}_{NH}>$ wird in Amidooxindol, $C_6H_4<^{CH(NH_2)CO}_{NH}>$, verwandelt und dieses geht mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder auch mit salpetriger Säure glatt in Isatin, $C_6H_4<^{COCO}_{NH}>$, über. Da Verf. in Gemeinschaft mit Emmerling schon vor längerer Zeit (1870. 437) die Umwandlung des Isatins in Indigblau und vor Kurzem (S. 374) die Synthese

des Oxindols aus Orthonitrophenylessigsäure gezeigt hat, so ist damit das Problem der künstlichen Darstellung des Indigblaus aus dem Steinkohlentheere gelöst. (Ber. Chem. Ges. 11. 1228.)

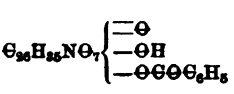
Alb. Atterberg, Ueber *Fluoranthen*. Dasselbe gehört der Reihe: Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, Fluoren, $C_{13}H_{10}$, Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$ und Pyren, $C_{16}H_{10}$, an, für welche Verbindungen Vf. die Structurformeln giebt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1224.)

Wright und **Luff,** Die *Veratrum-Alkaloide*. Die Verff. weisen auf die divergirenden Angaben von Couerbe, Merck, Weigelin u. A. hin und schreiben dies dem Umstande zu, dass die Originalbasen im Extractionsverfahren Veränderungen erleiden. Der pulverisirte Samen von Veratrum sabadilla wurde mit alkoholischer Weinsteinsäure ausgezogen, der Auszug verdampft, die conc. Flüssigkeit von Harz befreit und nun wiederholt mit Aether geschüttelt. Es wurden drei Alkaloide abgeschieden: 1. *Veratrin* (Couerbe's Veratrin), $C_{37}H_{53}NO_{11}$, das beim Verseifen in Dimethylprotocatechusäure und eine neue Base, Verin, $C_{23}H_{45}NO_8$, zerfällt. Verff. schlagen vor, die Bezeichnung Veratrin nur für obiges Alkaloid zu gebrauchen. 2. *Cevadin* (Merck's Veratrin), $C_{32}H_{49}NO_9$ Alkalien spalten es in Methylcrotonsäure (Cevadinsäure von Pelletier und Caventou) und eine Base Cevin, $C_{27}H_{43}NO_3$. Die Structur des Cevadins dürfte sein $C_{27}H_{41}NO_6 < {}^{OH}_{O.COC(CH_3)=C_5}$. 3. *Cevadillin*, eine amorphe Base der Zusammensetzung $C_{34}H_{53}NO_8$, und von einiger Aehnlichkeit mit Weigelin's Sabadillin, von der übrigens keine Spur entdeckt werden konnte. (Chem. N. **37**. 246; Ber. Chem. Ges. 11. 1267.)

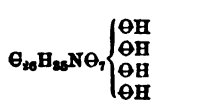
Wright und **Luff,** Die *Alkaloide des Aconits*. Entwässern des Aconitins durch Erhitzen mit einer Säure, am besten Weinsteinsäure, liefert Apoaconitin, $C_{33}H_{41}NO_{11}$. Aetzalkalien spalten Aconitin in Benzoësäure und Aconin, $C_{25}H_{39}NO_{11}$, löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Aether. Muthmaasslich sind die von Hübschmann als Napellin u. Acolyctin beschriebenen Körper nichts anderes als mehr oder minder reines Aconin. Behandlung des Aconitins mit wasserfreier Essig- und Benzoësäure lieferte Acetyl- und Benzoyl-Apoaconitin, $C_{33}H_{40}(C_9H_8O)NO_{11}$ und $C_{33}H_{40}(C_7H_5O)NO_{11}$. Die letztere Verbindung kann mittels Benzoësäureanhydrid auch aus Aconin gewonnen werden. Vff. construiren die genannten Verbindungen in folgender Weise:



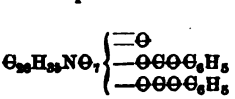
Aconitin



Apoaconitin



Aconin



Dibenzoyl-Apoaconin oder Benzoyl-Apoaconin

Pseudoaconin giebt analoge Derivate. Ausser krystallinischem Aconitin liefert A. napellus noch bedeutende Mengen nicht krystallisirbarer Alkaloide, die sich wohl im Gange des Ausziehungsprocesses aus dem Aconitin bilden. (Chem. N. **37**. 245; Ber. Chem. Ges. 11. 1267.)

Danilewsky, Ueber das *Protalbin*. Diese Substanz wurde durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Albumin bei niedriger Temperatur erhalten. Sie besitzt saure Reaction u. giebt unter dem Einflusse von salzs. Pepsin keine Peptone. Vf. hat hierüber schon früher berichtet; jetzt theilt er mit, dass es ihm gelungen ist, das Protalbin durch 8—10 maliges Erhitzen mit 90—92 proc. Alkohol in Albumin zurückzuverwandeln. (Ber. Chem. Ges. 11. 1257.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, Ueber die *Producte des Vulkans Monte Ferru*. Diese Arbeit bildet die Fortsetzung der in den Denkschriften der Wien. Acad. erschienenen: „Ueber den Vulkan Monte-Ferru auf Sardinien" und enthält die Resultate der Untersuchung des Gesteinsmateriales, welches der Verf. auf dieser von der k. Akademie zu Wien subventionirten Reise sammelte. Es ergiebt sich, dass die Laven des Monte Ferru eine Mannigfaltigkeit aufweisen, wie wohl wenige der bekannten Vulkane; folgende Gesteinsgattungen treten auf: Sanidin-Plagioklas-Trachyt, Sanidin-Augit-Trachyt, trachytischer Phonolith, normaler Phonolith, olivinfreier Feldspathbasalt, olivinführender Feldspathbasalt, Leucitbasalt. In den Umgebungen des Vulkans treten noch Trachyttuffe, Rhyolith und Hornblende-Andesit auf. Die Arbeit ent-

hält zuerst die mineralogische Detailbeschreibung der einzelnen Gesteine und erörtert dann die Beziehungen der mineralogisch-chemischen Zusammensetzung zu der Altersfolge und dem tektonischen Auftreten der Gesteine; es ergiebt sich, dass Trachyte und Phonolithe eng mit einander verquickt sind, dass dagegen die wiederum mit einander verbundenen einzelnen Basaltarten von ersteren tektonisch getrennt sind; die chemische Untersuchung ergiebt, dass der Kieselsäuregehalt der Laven mit dem jüngeren Alter zunimmt. (Wien. Anz. 1878. 84.)

7. Analytische Chemie.

Alb. R. Leeds, Ueber *Wasseranalyse*. Die Arbeit enthält: Befreiung des destillirten Wassers von Ammoniak; Apparat zur Farbenvergleichung beim Nesslerisiren; Chlorbestimmung; Bestimmung der salpetersauren Salze. (Z. anal. Chem. 17. 276.)

Alb. R. Leeds, *Bestimmung von Salpetersäure durch Umwandlung in Ammoniak* in neutraler und alkalischer Lösung. (Z. anal. Chem. 17. 282.)

V. Goldschmidt, *Unterscheidung der Zeolithe vor dem Löthrohre*. (Z. anal. Chem. 17. 267.)

M. S. Cheney und **E. Sw. Richards**, *Zur Trennung des Nickels von Eisen*. (Z. anal. Chem. 17. 214; C.-Bl. 1877. 686.)

C. Neubauer, Ueber das *optische Verhalten verschiedener Weine, sowie über die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine*. 3. Abhandl. (Z. anal. Chem. 17. 321.)

R. Anschütz, *Nachweis kleiner Mengen Fluoren neben Phenanthren und Anthracen*. (Ber. Chem. Ges. 11. 1216.)

F. Sestini, *Bestimmung des Stickstoffgehaltes bei Pflanzenanalysen*. Vf. bestimmt den Stickstoff der Eiweisskörper gesondert von demjenigen der in siedendem Wasser löslichen und von coagulirbaren Substanzen befreiten Amidokörper. Er erläutert dies gelegentlich einer Analyse der Süssholzwurzel und geht bei dieser Gelegenheit ausführlicher auf eine Vergleichung des Aschengehaltes der Wurzel mit demjenigen des daraus gewonnenen Lakritzensaftes und des extrahirten Rückstandes ein. (Gazz. chim. 8. 127; Ber. Chem. Ges. 11. 1249.)

8. Technische Chemie.

J. J. Coquillion, Ueber die *Diffusion der schlagenden Wetter*. (C. r. 87. 65.)

A. Gautier, Ueber den *eisenhaltigen Farbstoff der rothen Weine*. (C. r. 87. 64.)

V. Griessmayer, *Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei*: 1. Ueber die Drehkraft, welche Bierwürze auf das polarisirte Licht ausübt, und über deren Schwankungen während der Gährung, von **J. Kjeldahl**. 2. Extractbestimmung in Würze und Bier, von demselben. 3. Bestimmung des Alkohols im Biere, von demselben. (Pol. J. 229. 278.)

P. Müller, Ueber die *Gährung des Bieres*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 29. 552.)

Durand, Ueber *Galleïn* und *Cöruleïn*. Vf., welcher diese beiden Farbstoffe im Grossen darstellt, theilt über die Bereitung derselben Folgendes mit. Es werden 1 Thl. Phtalsäure und 2 Thle. Pyrogallussäure zusammen bei 190 bis 200° erhitzt, bis die Masse erhärtet. Um aus letzterer einen gewissen Rest von unverändert gebliebener Pyrogallussäure und Phtalsäure zu entfernen, wird sie zuerst mit kochendem Wasser ausgezogen, hierauf mit kohlensaurem Alkali aufgelöst und die erhaltene Lösung mit Säure gefällt. Das so in Teigform gewonnene Galleïn ist in kochendem Wasser wenig löslich, es ertheilt ihm nur eine weinrothe Färbung; in kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, sehr leicht löslich in heissem Alkohol. Die conc. weingeistige Lösung zeigt eine mahagonigelbe, die alkalische Lösung eine blauviolette Färbung. Letztere verschwindet an der Luft rasch, indem sich aus der conc. Lösung neue braun gefärbte Producte bilden. Das Cöruleïn entsteht, wenn 1 Thl. trocknes Galleïn und 20 Thle. Schwefels. zusammen auf 200° erhitzt werden, worauf die erkaltete Masse in Wasser gegossen und durch fortgesetztes Auswaschen möglichst von der anhängenden Säure befreit wird. Das Cöruleïn wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen; es entspricht also den Anforderungen an einen echten Farbstoff in vollstem Maasse. Hieran schliessen sich Mittheilungen über das Färben u. Drucken mit beiden Farbstoffen. (Pol. P. 229. 178.)

Al. Letny, Ueber die *Zersetzung des Petroleums und des Braunkohlentheers durch Ueberhitzen*. Vergl. Liebermann und Burg S. 442. (Ber. Chem. Ges. 11. 1210.)

Alb. Atterberg, Ueber die *Zersetzung des Holztheeres in der Glühhitze*. (Ber. Chem. Ges. 11 1222.)

Ueber ein Verfahren zur völligen Abscheidung des Eiweisses aus thierischen Flüssigkeiten,

von

Franz Hofmeister.

Will man aus thierischen Flüssigkeiten das darin vorhandene Eiweiss möglichst vollständig abscheiden, so bedient man sich hierzu in der Regel des Ausfällens in der Siedehitze unter gleichzeitigem vorsichtigen Säurezusatze. Dieses Verfahren leidet jedoch an dem Uebelstande, dass es selten oder nie ein wirklich eiweissfreies Filtrat liefert. Ist auch die der Fällung entgangene Eiweissmenge eine so geringe, dass sie für gewöhnlich vernachlässigt werden kann, so kommen doch andererseits Fälle vor, in denen der Zweck der Untersuchung die völlige Entfernung des Eiweisses erheischt. Es hat auch nie an Vorschlägen gefehlt, die dieses Ziel im Auge hatten, ich erwähne davon: die Ueberführung des Eiweisses in Proteïn und Fällung durch Neutralisiren in der Kälte, Zusatz von Neutralsalzen zu der angesäuerten kochenden Flüssigkeit, Fällung mit Alkohol oder mit Bleizucker, Kochen mit neutralem essigs. Eisenoxyd — allein keines dieser Verfahren hat in der Praxis allgemeinere Verwendung gefunden. Dies erklärt sich aus dem Umstande, dass die angeführten Methoden grossentheils dem angestrebten Zwecke nicht genügten*, oder aber, wenn dies der Fall, doch eine beträchtliche Verunreinigung der eiweissfreien Filtrate durch die zugesetzten Reagentien zur Folge hatten. Von diesem Uebelstande ist auch das von Hoppe-Seyler (Handb. der phys. und path.-chem. Analyse, 4. Aufl. 226) empfohlene Kochen mit neutralem essigs. Eisenoxyd nicht gänzlich freizusprechen, da es Filtrate ergiebt, die kein Eiweiss, wohl aber eine, wenn gleich geringe Menge Eisen u. nicht unbeträchtliche Quantitäten Essigsäure enthalten, ein Umstand, der, namentlich wenn es sich um grosse Flüssigkeitsvolume handelt, schwer in's Gewicht fällt.

In der nachstehend mitgetheilten Behandlung mit gewissen Metalloxyden glaube ich nun ein Verfahren gefunden zu haben, das dem angestrebten Zwecke völlig entspricht, die erwähnten Mängel thunlichst vermeidet.

Die eiweisshaltige Lösung wird zunächst in der gebräuchlichen Weise von der Hauptmenge des Eiweisses befreit, darauf das Filtrat mit Bleihydrat versetzt, einige Minuten im Kochen erhalten und wieder filtrirt. Die erhaltene Flüssigkeit wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von gelöstem Blei, durch Aufkochen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und erweist sich nun auch den empfindlichsten Reagentien gegenüber als eiweissfrei.

Enthält die ursprüngliche Lösung schwefelsaure oder phosphorsaure Salze in grosser Menge, so empfiehlt es sich, vor dem Kochen mit Bleihydrat einige Tropfen einer Bleizuckerlösung zuzusetzen. Das Bleioxyd macht nämlich aus den Sulphaten und Phosphaten die Alkalien frei, welche, wenn sie in grösserer Quantität vorhanden, einen, wenngleich sehr geringen Antheil des Eiweisses in Form von Albuminat in Lösung erhalten. Zusatz von Bleizucker führt sie in essigsaure Salze über u. macht sie so unschädlich.

Dass es sich so verhält, zeigt eclatant nachstehender Versuch. Kocht man eine conc. Peptonlösung, die viel Sulphate oder Phosphate enthält, mit Bleioxyd und setzt etwas Kupfersalz hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich röthlich — (Biuret-

---

*Man vergleiche, um nur ein Beispiel anzuführen, die der jüngsten Zeit angehörende Arbeit von Drosdoff (Zeitschr. f. phys. Chem. 1. 216). Um eine vollständige Trennung von Eiweiss und Peptonen zu erzielen, bediente sich Dr. vorsichtshalber gleichzeitig drei verschiedener Methoden der Eiweissabscheidung. Ein Blick auf die mitgetheilten Versuchstabellen lehrt jedoch, dass keine derselben ihrem Zwecke vollständig entsprach, denn die von ihnen gelieferten Flüssigkeiten gaben in mehreren Fällen mit Ferrocyankalium Opalescenzen, einmal sogar Niederschlag.

reaction); setzt man nun einige Tropfen Bleiacetat hinzu, so verschwindet die rothe Färbung sofort. Das freie Alkali, das die Biuretfärbung hervorgebracht hatte, wird somit von der Essigsäure des Bleizuckers gebunden.

Wie das frisch gefällte Bleioxyd lassen sich auch andere Metallverbindungen zur völligen Abscheidung des Eiweisses verwenden. Einschlägige Versuche, die ich mit frisch gefälltem kohlens. Blei- und Zinkoxyde, sowie mit käuflichem reinen Zinkoxyde angestellt habe, gaben mir ganz befriedigende Resultate.

Die Ursache der Erscheinung, dass unter den gegebenen Verhältnissen das Eiweiss so vollständig in unlösliche Verbindungen übergeht, ist in dem Umstande zu suchen, dass durch die zugesetzten Metalloxyde (resp. Carbonate) die vorhandenen Säuren völlig gebunden werden, während andererseits die Flüssigkeit nur in soweit alkalische Reaction annimmt, als dies der Löslichkeit der angewandten Metallverbindungen entspricht. Unter diesen Verhältnissen kommen die vorhandenen Eiweisskörper in der Form von Metallsalzen völlig zur Abscheidung.

Auch bei dem von Hoppe-Seyler empfohlenen Kochen mit neutralem essigs. Eisenoxyde dürfte die völlige Abscheidung des Eiweisses auf Bindung desselben durch das beim Kochen sich abscheidende eisenoxydreiche Acetat beruhen.

Im Nachfolgenden gebe ich die Resultate mit verschiedenen thierischen Flüssigkeiten ausgeführter Versuche, deren Hauptzweck war, die Verwendbarkeit des erörterten Ausfällungsverfahrens klar zu stellen.

Daneben richtete ich jedoch mein Augenmerk gleichzeitig auf das mehrfach behauptete Vorkommen von Peptonen in einigen der untersuchten Flüssigkeiten, zu dessen Nachweis die von mir vielfach gemachte Beobachtung, dass neben Eiweiss vorhandene peptonartige Substanzen beim Kochen mit Metalloxyden zum grössten Theile in's Filtrat übergehen, die günstigste Handhabe bot.

Bevor ich zur Wiedergabe der Versuche schreite, muss ich einiges betreffs der Reactionen erwähnen, deren ich mich zum Nachweise minimaler Eiweissmengen bediente. Es sind dies nur zum Theil die allgemein gebräuchlichen. Meist gab ich den von Brücke zuerst zum Nachweise und zur Abscheidung von Proteïnstoffen benutzten Alkaloidreagentien den Vorzug, da sie an Empfindlichkeit alle anderen bekannten Reagentien übertreffen.

Da diese Thatsache nicht allgemein bekannt sein dürfte, so theile ich zunächst einige vergleichende Versuche mit, die die Ueberlegenheit der genannten Reagentien beleuchten, zugleich aber einen Maassstab abgeben für die in den später anzuführenden Versuchen erreichte Vollständigkeit der Eiweissabscheidung.

Zu diesem Zwecke fällte ich aus nativen albuminhaltigen Flüssigkeiten das Globulin durch vorsichtiges Ansäuern und Einleiten von Kohlensäure in die mässig verdünnte Lösung zum grössten Theile aus, bestimmte hierauf den Eiweissgehalt mit dem Polarimeter. (Die spec. Drehung wurde dabei für das Serumeiweiss mit 60° [vergl. Haas, Pflüger's Archiv **12**. 404] für das Hühnereiweiss mit 35,5° angenommen.) Nunmehr verdünnte ich einzelne Proben entsprechend dem gefundenen Procentgehalte, indem ich dem weiteren Ausfallen von Globulin durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron vorbeugte.

1. Versuchsreihe. Aus Rinderblutserum wurden durch passende Verdünnung sechs verschiedene Lösungen dargestellt mit einem Gehalte von 1 Thl. Eiweiss auf 1000, 2000, 10,000, 50,000 und 100,000 Thle. Wasser.

Von den untersuchten Reactionen erwies sich die Biuretreaction als die mindest empfindliche. In einer alkalisch gemachten Lösung von 1 : 2000 gab vorsichtiger Zusatz von Kupfersulphat noch röthliche Färbung, in einer Lösung von 1 : 10,000 nicht mehr.

Zusatz von conc. Salpetersäure, sowie Kochen der mit conc. Kochsalzlösung u. Essigsäure versetzten Flüssigkeit ergab noch bei 20,000 facher Verdünnung deutliche Trübung.

Bei derselben Concentration liessen sich nach Ausführung der Millon'schen Probe vereinzelte, sehr feine, roth gefärbte Flöckchen nachweisen, nicht aber in den verdünnteren Proben.

Ferrocyankalium, sehr vorsichtig zu der mit Essigsäure versetzten Lösung gesetzt, brachte noch in 50,000facher Verdünnung merkliche Trübung hervor, nicht mehr deutlich aber bei 100,000facher.

Tannin, Phosphorwolframsäure (eigentlich eine mit Salzsäure versetzte, nach der Angabe von Scheibler [1872. 709] bereitete Lösung von phosphorwolframs. Natron), Jodquecksilberkalium und Jodwismuthkalium (bereitet nach Fron [1875. 263]) ergaben noch in der höchst verdünnten Lösung 1:100,000 merkliche Trübungen.

Bezüglich der drei letztgenannten Reagentien, die nur in saurer Lösung angewendet werden dürfen, sei bemerkt, dass ein Ueberschuss von Säure — die von mir verwendete war Salzsäure — die Reaction mit Phosphorwolframsäure nicht beeinträchtigt, wohl aber jene mit Jodquecksilber- und besonders mit Jodwismuthkalium, indem er den von ihnen hervorgebrachten Niederschlag merklich löst.

Die sogen. Xanthoproteïnreaction (schwache Gelbfärbung beim Kochen mit Salpetersäure, stärkere bei nachträglichem Zusatze von Natronlauge) habe ich bei meinen Versuchen nicht berücksichtigt, weil dieselbe auch mit zahlreichen, dem Eiweiss fernstehenden, namentlich aromatischen Körpern zu Stande kommt — ich erinnere dabei an die Bildung von Pikrinsäure und Styphninsäure — somit keine unzweideutigen Resultate liefert.

2. Versuchsreihe. Eiereiweiss wurde wie oben das Serumeiweiss behandelt und eine Reihe von Proben entsprechend der durch den Polarimeter gefundenen Concentration in gleichen Verhältnissen verdünnt.

Die mit den einzelnen Reagentien ausgeführten Versuche ergaben eine ebenso grosse Empfindlichkeit derselben gegen Eiereiweiss wie oben gegen Hühnereiweiss, weshalb ich von ihrer Wiedergabe absehe.

Eine gleiche, wo nicht noch grössere Empfindlichkeit zeigten sie gegen Peptonlösungen.

3. Versuchsreihe. Eine bei 130° getrocknete Probe von Leimpepton (dargestellt durch andauerndes Kochen von Gelatine), wurde in dem 100fachen Gewichte Wasser gelöst und einzelne Proben dieser Lösung in ähnlicher Weise verdünnt wie oben beim Eiweiss. Wiederum erwies sich die Biuretprobe als die relativ am wenigsten empfindliche, da sie schon bei einer Verdünnung von 1:10,000 im Stiche liess. Von den übrigen Reagentien gab Jodwismuthkalium in einer Lösung von 1:100,000 nur noch eine Spur einer Reaction, während Tannin, Phosphorwolframsäure und Jodquecksilberkalium noch in einer Concentration von 1:200,000 zwar sehr schwache, aber unverkennbare Trübungen erzielten.

4. Versuchsreihe. Fibrinpepton, durch künstliche Magenverdauung erhalten, eiweissfrei, bei 130° getrocknet, wurde in 100 Thln. Wasser gelöst und entsprechend verdünnt. Es bot in seiner Empfindlichkeit gegen Reagentien in allen Stücken das gleiche Bild dar wie das Leimpepton.

In Betreff der sogen. Biuretprobe will ich hier beiläufig bemerken, dass die vielfach verbreitete Annahme, sie wäre für die peptonartigen Körper allein charakteristisch, ein Irrthum ist, der dem Umstande zuzuschreiben ist, dass in der Regel die zur Untersuchung gelangenden Lösungen der Peptone wegen deren ungemeinen Löslichkeit viel concentrirter sind, als die genuinen, einem weiteren Einengen nur schwer zugänglichen Eiweisslösungen. In Wirklichkeit ist das Verhalten gegen Alkali und Kupfersalz bei beiden Körpern das gleiche. Dies geht aus einem Vergleiche der in vorstehenden Versuchen erhaltenen Proben hervor, und lässt sich noch augenfälliger an sehr concentrirten Eiweisslösungen, z. B. unverdünntem Hühnereiweiss, demonstriren, bei denen der charakteristische, der zugesetzten Kupfermenge entsprechende

Farbenwechsel vom Rosenroth durch intensives Purpurroth zu Blauviolet ebenso deutlich zu Tage tritt, wie bei entsprechend concentrirten Lösungen von Peptonen oder Leim.

Aus den angeführten Versuchsreihen ergiebt sich:

1. Flüssigkeiten, die weder durch Ferrocyankalium und Essigsäure, noch durch die Alkaloidreagentien (unter diesem Namen will ich der Kürze wegen nachstehende Reagentien zusammenfassen: Phosphorwolframsäure*, Jodquecksilberkalium, Jodwismuthkalium und Gerbsäure) gefällt werden, sind gänzlich frei von Eiweiss und Peptonen.

2. In Flüssigkeiten, die mit Ferrocyankalium nicht, wohl aber mit den angeführten Alkaloidreagentien Niederschläge geben, ist die Anwesenheit peptonartiger Substanzen mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen.**

Die thierischen Flüssigkeiten, an denen ich die fällende Wirkung der Metalloxyde prüfte, waren: 1. Ascitesflüssigkeit, 2. Blut, 3. Milch, 4. Hühnereiweiss, 5. Eiter.

1. Ascitesflüssigkeit. Durch Punction erhalten, nach der polarimetrischen Bestimmung ungefähr 2,5 p. c. Eiweiss enthaltend. Zwei Proben wurden auf das fünffache Volum verdünnt und unter Essigsäurezusatz in der Siedehitze ausgefällt. Die resultirenden Filtrate waren völlig wasserklar, gaben aber trotzdem sehr deutliche Eiweissreactionen: Trübung beim Kochen mit Essigsäure und concentrirten Neutralsalzen, kleine rothe Flöckchen bei der Millon'schen Probe, starke Trübungen mit Ferrocyankalium und den Alkaloidreagentien.

Dieselben Filtrate wurden in getrennten Portionen mit Bleioxyd, kohlensaurem Blei, kohlensaurem Zink und Zinkoxyd versetzt und gekocht. Die von den betreffenden Metallen mittels Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate gaben jetzt mit den angeführten Reagentien durchaus negative Resultate. Sie waren eiweiss- u. peptonfrei.

2. Blut. Von zwei Proben ganz frischen Schafblutes wurde nach einer halben Stunde das Serum abgegossen, in gewöhnlicher Weise ausgefällt, die Filtrate mit Bleioxyd und einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt und gekocht. In den Filtraten war mit keinem Reagens auch nur eine Spur von Eiweiss oder Pepton zu entdecken.

Ferner habe ich fünf Proben Schafblut 48 Stunden sich selbst überlassen, um zu sehen, ob nicht durch die im Blute bei längerem Stehen eintretende Zersetzung Peptone gebildet würden. Allein auch in diesem Falle war das Ergebniss negativ, was um so bemerkenswerther ist, als eine der Proben bereits einen entschieden fauligen Geruch zeigte.

3. Milch. In 5 Proben frischer Kuhmilch, die zunächst mit Essigsäure gefällt, dann in der beschriebenen Weise mit Bleioxyd und etwas essigsaurem Blei behandelt worden waren, fand sich in den Filtraten auch nicht eine Spur von durch die obigen Reagentien fällbarer Substanz. (Sind die Filtrate sehr stark eingeengt, so kann Gerbsäure durch Fällung der reichlich vorhandenen Kalksalze eine Trübung hervorbringen.) Fünf andere Portionen von denselben Milchproben wurden nun einige Tage stehen gelassen, bis sie sauer wurden und gerannen. Die Untersuchung kleinerer Antheile derselben ergab bis zum Eintritte der Gerinnung das gleiche negative Resultat, wie bei den frischen Proben. In den aus der geronnenen Milch nach der Bleibehandlung erhaltenen Filtraten brachten jedoch die Alkaloidreagentien Fällungen hervor, die um so intensiver wurden, je länger die sauer gewordene Milch vorher gestanden hatte. Dass diese Niederschläge nicht von Eiweiss herrührten, zeigte das

---

*Ganz analog wie dieses Reagens verhält sich auch Phosphormolybdänsäure.

**Manche in thierischen Flüssigkeiten vorkommende Substanzen geben nämlich mit einzelnen dieser Reagentien Niederschläge; so Kreatinin mit Phosphorwolframsäure, Xanthin mit Phosphormolybdänsäure.

Verhalten gegen Ferrocyankalium, welches auch in diesen Proben nicht eine Spur einer Trübung hervorbrachte. In der frischen Milch waren somit keine Peptone nachweisbar, wohl aber in der sauer gewordenen.

Beachtenswerth scheint mir die bei Milch in allen Fällen gemachte Beobachtung, dass die eiweiss- und peptonfreien Flüssigkeiten mit salpetersaurem Quecksilberoxyd reichliche Niederschläge gaben, die sich unter Umständen auf Zusatz von salpetrigsaurem Kali beim Kochen rötheten.

Bei der Zusammensetzung des von Millon und Comaille als „Lactoproteïn" bezeichneten Gemenges kommt somit ausser unausgefällten Resten von Caseïn und Albumin und etwa vorhandenen Peptonen noch ein von diesen verschiedener Körper in Betracht, der nach vorläufig angestellten Versuchen ausser der Millon'schen Probe keine der für die Proteïnkörper charakteristischen, wohl aber mehrere den Amidosäuren eigenthümliche Reactionen darbietet.

Wie die Kuhmilch ergab auch die sonst so schwierig zu behandelnde Frauenmilch nach der Bleibehandlung eiweiss- und peptonfreie Filtrate (drei Mal in drei Versuchen).

4. Hühnereiweiss. Die verdünnte mit Bleioxyd behandelte Lösung lieferte Filtrate, die sich weder mit Ferrocyankalium, noch mit den Alkaloidreagentien trübten.

5. Eiter. Aus einem Empyem durch Punction entleerter, 24 Stunden alter, aber kein Zeichen von Zersetzung darbietender Eiter wurde auf dem Wasserbade coagulirt, das Filtrat mit Blei behandelt.

Die schliesslich erhaltene blei- u. schwefelwasserstofffreie Flüssigkeit gab keine Trübung mit Ferrocyankalium, wohl aber starke flockige Niederschläge mit den Alkaloidreagentien, sowie eine sehr deutliche Millon'sche Probe. Sie enthielt somit kein Eiweiss, wohl aber reichlich eine peptonartige Substanz.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche dürften die Brauchbarkeit des empfohlenen Verfahrens genügend klar stellen. In keinem Falle liess die Vollständigkeit der Eiweissabscheidung etwas zu wünschen übrig. In wie weit sich dasselbe beim Nachweise und zur Reindarstellung der Peptone verwenden lässt, darüber sind bereits Untersuchungen im Gange. (Zeitschr. für physiol. Chem. 2. 288; vom Vf. als Separatabdruck mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Nachweis von Gyps, Schwerspath etc. im Mehle, nach R. Böttger. In einfachster Weise gelingt dieser Nachweis auf spectralanalytischem Wege. Zu dem Ende braucht man nur das angefeuchtete Oehr eines feinen Platindrahtes in das zu prüfende Mehl zu tauchen, sodann im Inneren der Flamme eines Bunsen'schen Brenners zu verkohlen, hierauf mit einem Tröpfchen chemisch reiner Salzsäure anzusäuren u. vor dem Spalte eines Spectralapparates in die nichtleuchtende Flamme einzuführen. Enthielt das Mehl Gyps oder Kreide, so giebt sich dies durch das Auftreten besonders der bekannten höchst charakteristischen zwei Linien des Calciums zu erkennen. Enthielt das Mehl Schwerspath, so kommen die 5 bis 6 gleichfalls sehr charakteristischen Barium-Linien im grünen Theile des Spektrums zum Vorscheine. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1876/77. 25.)

Technische Notizen.

Fabrication von Kalium- und Natriumchromat, von Ch. St. Gorman. (Engl. Pat.) Das Chromerz wird mit Kalk und Pottasche gemischt und bei Rothgluth calcinirt, nach dem Abkühlen mit einer weiteren Menge Pottasche oder Soda oder auch Kalium- oder Natriumhydrat gemischt und nochmals auf 425—650° erhitzt. Alsdann lässt sich das Chromoxyd leicht in Chroms.

überführen. Bei einem anderen Verfahren wird das Erz mit Kalk und kohlensaurem Kalk oder der äquivalenten Menge Barium- oder Magnesiumcarbonat gemischt etc. (Ber. Chem. Ges. 11. 1387.)

Verfahren und Apparate, um der Ammoniaksoda eine grössere Dichtigkeit zu geben und dieselbe theilweise in kaustische Soda umzuwandeln, von E. Solvay. (D. Pat. Nr. 1286 vom 1. Dec. 1877; Engl. Pat. 2687 vom 12. Juni 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1268.)

Reinigung von Messing, Bronce- und Silberwaaren, von Artus. 30 g Cocosseife werden in destillirtem Wasser zu einer dicken breiigen Masse aufgelöst und diese mit 5 g Englischroth, welches vorher mit Wasser angerieben ist, sowie mit $1^1/_2$ g kohlens. Ammoniak versetzt, so dass das Ganze eine salbenartige Consistenz hat. Die Masse ist in diesem Zustande zum Gebrauche fertig und lässt sich in steinernen Büchsen gut aufbewahren. — Eine Seife zum Poliren erhält man, wenn man 2 Gewichtstheile feinsten Smirgel mit 1 Thl. kohlens. Magnesia zusammenreibt und das Pulver mit 10 Thln. guter Kernseife, die zuvor mit der geringsten Menge destillirten Wassers in der Wärme gelöst worden ist, zusammenknetet; die Masse wird dann so lange unter gelindem Erwärmen eingedampft, bis eine herausgenommene Probe erstarrt. (Pol. Notizbl. 33. 254.)

Darstellung künstlicher Butter, von H. Mège. (Engl. Pat.) Das frische Fett wird zunächst durch hohle Walzen zerdrückt. Das daran sitzen bleibende Fett wird durch Einführung von Dampf öfters abgeschmolzen. Das Fett fällt in ein Gefäss mit Wasser. Zu 200 kg Fett wird der klein geschnittene Magen eines Schafes und so viel Salzsäure und saurer phosphorsaurer Kalk gesetzt, dass ein künstlicher Verdauungssaft gebildet wird. Die Mischung wird auf eine der Körperwärme nahe liegende Temperatur von 45—50° gebracht (bei 100° wird die Fettsubstanz zu Talg). Nachdem diese künstliche Verdauung eine Stunde angehalten hat, steigt ein gelbes Liquidum von angenehmem butterartigen Geruche an die Oberfläche. Dies wird abgezogen u. bei 45° mit $^1/_4$ p. c. Kochsalz versetzt, welches die Abscheidung einer geringen Menge eines als Ferment wirkenden Stoffes bewirkt. Nach dem Klären lässt der Vf. die Masse in geeigneten Gefässen bei einer Temperatur von 25° krystallisiren. Der noch flüssige Theil wird sodann von dem festen abgepresst. Das „Margarin" wird bei einer Temperatur von 20° noch flüssig in einem Butterfasse mit 12 bis 20 p. c. Rahm vermischt, welchem $^1/_{1000}$ Natriumdicarbonat und $^1/_{100}$ Kuheuter zugesetzt wird. Nachdem die Masse eine halbe Stunde lang gebuttert worden ist, lässt man abkühlen und fest werden. Dann wird die Masse noch einmal durch Walzen zerquetscht, um eine geringe Menge Milch auszuscheiden. Alsdann wird sie für den Vertrieb geformt. Das vorher auskrystallisirte Stearin wird gebleicht u. zu Kerzen geformt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1392.)

Darstellung künstlicher Butter, von J. Nootenboom. (E. P.) Der Erfinder benutzt Rinder- oder Schaaffett. Dieses wird zwischen horizontalen Walzen zerdrückt und fällt in ein im Wasser hängendes Sieb; letzteres wird durch Dampf auf 170° erhitzt. Der flüssig gewordene Theil fällt in das Wasser. Dann werden dem Wasser 3 Pfd. Magnesia oder Magnesiumcarbonat auf 1 g Fett zugesetzt. Nachdem das Fett damit gewaschen ist, wird es mit 30—40 p. c. Milch und sodann in der Wärme mit 50 p. c. Butter versetzt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1392.)

Verbesserungen in der Fabrication von Schiessbaumwolle, von J. Davey. (E. P. Die Schiessbaumwolle wird mit Kaliumdichromat getränkt; durch Behandlung mit Bleilösung kann die Chromsäure noch besser fixirt werden. Da die Masse sich nicht durch Reibung entzündet, wie es nach dem Tränken mit Kaliumchlorat der Fall ist, so soll sie zu Sicherheitszündern dienen, die durch Behandlung mit Paraffin, Collodium, Bienenwachs, Kautschuk u. dergl. wasserdicht gemacht werden können. (Ber. Chem. Ges. 11. 1390.)

Frankfurter Essigessenz, von dem Vereine für chemische Industrie in Mainz in den Handel gebracht. Dieselbe enthält 80 p. c. Essigsäurehydrat, ist also 8 Mal stärker als der Essigsprit des Handels und 20—24 Mal stärker als der Essig. Sie ist durch Destillation bereitet und besitzt einen hohen Grad von Reinheit, wodurch alle im gewöhnlichen Essig enthaltenen Keime zum Verderben, Trübewerden und zur Entstehung der widerlichen Essig-Aelchen daraus entfernt sind. Die Essigessenz wird in kleinen Fläschchen à 250 g zu dem Preise von 1 Mk. verkauft. Ein solches Fläschchen giebt durch Verdünnung mit Wasser 5 l starken Essig zum Einmachen oder 10 l Speiseessig. (Pol. Notizbl. 33. 245.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N°. 41. **Chemisches** 9. October 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber das relative Volumen der Atome, von Fr. Wichter. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Vincent, *Benutzung des Methylchlorids als Kälte erzeugendes Mittel.* Wie Vf. gezeigt hat, lassen sich durch trockne Destillation der Rübenschlämpe grosse Mengen von Methylverbindungen darstellen (1877. 210). Methylchlorid kann mit Vortheil zur Erzeugung hoher Kältegrade benutzt werden. Lässt man es in ein offenes Gefäss fliessen, so geräth es in lebhaftes Sieden und die Temperatur sinkt auf —23°; unter Anwendung eines Luftstromes kann man die Temperatur auf —55° erniedrigen. Zur bequemen Herstellung eines Kältebades empfiehlt Vf. ein doppelwandiges cylindrisches Kupfergefäss, zwischen dessen beide Wände man das Methylchlorid mittels eines Hahnes einführen kann. Den inneren Raum füllt man mit einer nicht gefrierenden Flüssigkeit (z. B. Alkohol) aus und taucht dann den abzukühlenden Körper hinein. Um Temperaturen unter 23° zu erhalten, verbindet man den Apparat mit einer kräftig wirkenden Luftpumpe. Es lässt sich damit Quecksilber leicht zum Gefrieren bringen. — Das Methylchlorid liefert Brigonnet in St. Denis zu 4 Frcs. das Kilogramm; den Abkühlungsapparat fertigen Crespin u. Martrau in Paris. (J. de Phys. 7. 123; Beiblätter 2. 483.)

G. D. Liveing und **J. Dewar,** Ueber die *Umkehrung der Linien von Metalldämpfen.* (Proc. Roy. Soc. 27. 350; Beiblätter 2. 490.)

A. Schuster, Ueber das *Spectrum des Sauerstoffes.* (Proc. Roy. Soc. 27. 383; Beiblätter 2. 492.)

H. W. Vogel, Ueber die *Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes.* II. Absorptionsspectra organischer Körper. (Ber. Chem. Ges. 11. 1363.)

H. W. Vogel, *Absorptionsspectra der Alizarinfarbstoffe und grünen Anilinfarben.* (Ber. Chem. Ges. 11. 1371.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Beobachtungen über das *Princip der grössten Arbeit* und über die *freiwillige Zersetzung des Bariumsuperoxydhydrates.* (Ann. Chim. Phys. [5] 14. 433; C. Bl. 1877. 826.)

Berthelot, Ueber die *Grenzen der Aetherification.* (Ann. Chim. Phys. [5] 14. 437; C.-Bl. 1877. 828.)

Berthelot, Ueber die *Messung niedriger Temperaturen* und über *einige Schmelzpunkte.* (Ann. Chim. Phys. [5] 14. 441; C.-Bl. 1878. 145.)

3. Anorganische Chemie.

Berthelot, Ueber die *Ueberschwefelsäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] 14. 345; C.-Bl. 1878. 89.)

Berthelot, Ueber die *Unmöglichkeit gleichzeitigen Vorkommens von salpetriger Säure, Ozon und feuchtem Sauerstoff.* Man pflegt nicht selten in der Atmosphäre die gleichzeitige

Gegenwart von Ozon und salpetriger Säure anzunehmen. Vf. hat indessen gezeigt, dass das Ozon die salpetrige Säure in der Atmosphäre sofort oxydirt Man kann selbst das Ozon mittels einer frisch bereiteten Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit aller Schärfe bestimmen, vorausgesetzt, dass man die Flüssigkeit zuvor sauer macht und dass die Berührung mit der Luft nicht länger als einige Minuten dauert. Hierbei wird sowohl das Ozon als auch die salpetrige Säure zerstört. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 367.)

J. L. Smith, Ueber eine *neue Erde aus der Cergruppe* und Bemerkungen über die *Analyse der natürlichen Columbate*. (C. r. **87**. 146.)

C. Marignac, Beobachtung über die von Smith angegebene *neue Erde aus der Cergruppe*. (C. r. **87**. 282.)

J. L. Smith, Das *Mosandrum, ein neues Element*. (C. r. **87**. 148.)

4. Organische Chemie.

L. Henry, Ueber einen neuen nicht gesättigten *sechswerthigen Kohlenwasserstoff*, das *Diallylen*, C_6H_8. Phosphorpentachlorid wirkt auf Monoallylaceton bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft, aber sehr unregelmässig ein, wobei reichliche Mengen Chlorwasserstoffgas entwickelt werden. Das Reactionsproduct ist eine Gemenge von Allylmethylchloracetol, $C_3H_5—CH_2—CCl_2—CH_3$, und Monochlordiallyl, $C_3H_5—C_3H_4Cl$, welches aus dem ersteren durch Elimination von HCl entsteht. Das *Allylmethylchloracetol* ist eine farblose, stechend riechende und schmeckende, bei 150° siedende und dabei sich theilweise zersetzende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darin untersinkend. Es besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften der Dichloracetonderivate —C—Cl_2. Das *Monochlordiallyl*, C_6H_9Cl, welches ungefähr $^4/_5$ des Reactionsproductes beträgt, ist eine farblose, leicht bewegliche, vollkommen klare, in Wasser unlösliche und darauf schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch und Geschmack; spec. Gew. 0,9197 bei 18,2°; es siedet bei 120° unzersetzt; Dampfdichte 4,15 (ber. 4,02). Mit Brom giebt es ein Tetrabromid, $C_3H_5Br_2—C_3H_4ClBr_2$, welches dickflüssig ist und nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; mit Schwefelsäure entwickelt es Chlorwasserstoff, wobei wahrscheinlich das Sulphat des Acetonalkohols, $C_3H_6(OH)—CH_2—COCH_3$, entsteht. Mit kaustischem Kali unter Druck und in geschlossenen Gefässen erhitzt, verwandelt es sich in einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_8. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Monochlordiallyl, C_6H_9Cl, durch Vereinigung der beiden isomeren Körper

(a) $C_3H_5—CH_2—CCl=CH_2$ und (b) $C_3H_5—CH=CCl—CH_3$

entsteht, welche aus dem Allyldimethylchloracetol, $C_3H_5—CH_2—CCl_2—CH_3$, durch Elimination von HCl aus drei Gruppen —CCl_2— und —CH_2, resp. —CH_2— u. —CCl_2— entstehen. Die Fortsetzung dieser Arbeit wird zeigen, dass der Körper (a) in der That in dem Reactionsproduct enthalten ist.

Das Monochlordiallyl wird durch alkoholisches Kali bei gewöhnlichem Drucke nicht angegriffen; man muss in geschlossenen Gefässen arbeiten. Zuerst wandte Vf. zugeschmolzene Röhren, später einen kleinen Autoclaven aus Bronze an; man muss mehrere Stunden lang auf 100° erhitzen. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur erkalteten alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich sofort eine aufschwimmende Schicht ab, welche sehr stark riecht und braun gefärbt ist. Nach dem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium erhält man durch mehrmals wiederholte Destillation den genannten Kohlenwasserstoff C_6H_8, das Diallylen, in reinem Zustande. Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche, völlig klare Flüssigkeit von starkem, eigenthümlichen, an Acetylenkohlenwasserstoffe erinnerndem Geruche; es scheint sich im Gegensatze zu dem Dipropargyl, welches an der Luft brann und dick wird, unverändert aufbewahren zu lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleum; spec. Gew. 0,8579 bei 18,2°, Sdp. 70°, Dampfdichte 2,79 (ber. 2,76). Es besitzt die allgemeinen Eigenschaften der nicht gesättigten und der Acetylen-Verbindungen, verbindet sich energisch mit Brom, mit Wasserstoffsäuren und Schwefelsäure, wobei es sich theilweise polymerisirt. Es müsste zugleich di-, tetra- und hexavalent sein, doch konnte ein Dibromid $C_6H_8Br_2$ nicht erhalten werden; es entsteht vielmehr sogleich das Tetrabromid, $C_6H_8Br_4$, und zuletzt ein Hexabromid, $C_6H_8Br_6$. Beide sind dicke klebrige Flüssigkeiten, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnten.

In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt das Diallylen den hellgelben, für die Acetylenverbindungen charakteristischen Niederschlag. Derselbe entspricht der Formel $C_6H_7Cu + H_2O$. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag von der Formel $C_6H_7Ag + C_3H_5(OH)$. In der wässerigen Lösung desselben Nitrates bildet sich ein weisser, nach wenigen Augenblicken schwärzlich werdender, in Ammoniak löslicher Niederschlag von der Formel $C_6H_7Ag + H_2O$. In einer wässerigen Lösung von Quecksilbernitrat endlich entsteht ein schwarzer, und in einer solchen von Quecksilberchlorid ein weisser Niederschlag. Es ist wahrscheinlich, dass der Kohlenwasserstoff C_6H_8 zwei isomere Verbindungen von den Formeln

(a) $C_3H_5—CH_2—C\equiv CH$ und (b) $C_3H_5—C\equiv C—CH_3$

enthält, welche den beiden oben erwähnten Varietäten des Monochlordiallyls entsprechen. Jedenfalls ist die Existenz der Varietät (a) sicher. (C. r. **87**. 171.)

E. Demole, Versuche und Theorie über die *Umwandlung des Körpers* $CHBr{=}CHBr$ *in* $CH_2Br{-}COBr$ *mittels freien Sauerstoffs*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1307; Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 12.)

E. Demole u. **H. Dürr**, *Oxydationsversuche verschiedener ungesättigter Brom-, Chlor- und Chlorbrom-Kohlenwasserstoffe mittels freien Sauerstoffs*. Die früheren Versuche Demole's über die Einwirkung von trocknem Sauerstoff auf Di- und Tribromäthylen (S. 227) veranlassten die Vff. zu einer Fortsetzung derselben. Die Verbindungen $CHBrCH_2$, CCl_2CCl_2 und CBr_2CBr_2 gaben ein negatives Resultat. Dichloräthylen, $C_2H_2Cl_2$, wurde angegriffen unter Entstehung saurer Dämpfe, doch konnte der Oxydationsvorgang nicht näher studirt werden. Das Chlorbromsubstitutionsproduct des Aethylens, $CHClCHBr$, wird unter beträchtlicher Temperaturerhöhung beim Schütteln mit trockenem Sauerstoff rasch angegriffen und liefert eine bei 128—132° siedende Flüssigkeit, die bei der Analyse die Zusammensetzung C_2H_2ClBrO (ein Gemenge von Chloracetylbromid und Bromacetylchlorid) ergab; ausserdem noch eine kleine Menge einer öligen, bei 140° siedenden Flüssigkeit. Bromamylen, C_5H_9Br, verhielt sich gegen trocknen Sauerstoff indifferent. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1302; ausführliche Mitth. Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 6.)

O'Neill F. Kelly, Ueber die *Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf einige sauerstoffhaltige Haloidverbindungen der fetten Reihe*. Vor einigen Jahren führte Wurtz die Synthese von einbasischen aromatischen Säuren aus, indem er eine Mischung der betreffenden Monochlor- oder Monobromkohlenwasserstoffe u. Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam behandelte, wobei $CO.OC_2H_5$ für das Haloid substituirt wurden. Vf. versuchte diese Substitution in di- und trisubstituirten Haloidkohlenwasserstoffen der fetten Reihe zu bewirken und erhielt folgende Resultate. 55 g Aethylchlorkohlensäureäther und 54 g Allylalkoholdibromid wurden mit 2,4 kg Natriumamalgam 5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die entweichenden Gase wurden, nachdem sie durch Brom gegangen waren, über Wasser gesammelt und bestanden zuerst aus Kohlenoxyd und Kohlensäure, schliesslich nur aus Kohlensäure. Aethylcarbonat, Propylendibromid und eine Spur Allylalkohol waren die Producte dieser Reaction. Glycerin, Dichlorhydrin und Chlorkohlensäureäther gaben nach 12stündiger Erhitzung mit Natriumamalgam ein Oel, von welchem zwischen 100 und 190° $^1/_9$ überging, das ein Gemenge von $CO.Cl.OC_2H_5$, $CO(OC_2H_5)_2$ und $C_3H_5OHCl_2$ war. Der Antheil, welcher zwischen 190 u. 240° destillirte, erlangte nach wiederholten Rectificationen einen constanten Siedepunkt zwischen 225 und 230° und bestand aus $C_6H_{10}Cl_2O_3$; ferner wurde etwas $C_3H_4Br_2$ erhalten, doch kein Allylalkohol gebildet. Vf. bestätigt übrigens die Resultate von Hübner und Müller, wonach das Dichlorhydrin durch Natriumamalgam bei 100° in Allylalkohol umgewandelt wird. Epichlorhydrin und Chlorkohlensäureäther gaben mit Natriumamalgam $CO(OC_2H_5)_2$, bei 126° siedend, und eine leicht bewegliche Flüssigkeit von bitterem Geschmacke, deren Siedep. 145—150° und deren Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ war. Sie lieferte beim Verseifen Allylalkohol. (Chem. N. **37**. 271.)

J. A. Le Bel, Untersuchungen über den *Amylalkohol*. Forts.: *Rechtsdrehender Amylalkohol*. (C. r. **87**. 213.)

G. Krämer und **M. Grodzki**, Ueber die *Säuren des Holzessigs und den Zusammenhang derselben mit den sog. Holzölen*. Die Vff. haben aus den Laugen, welche bei der fabrikmässigen Darstellung von essigsaurem Natron aus Holzessig als nicht mehr krystallisirfähig bei Seite gestellt werden, Ameisensäure, Propionsäure, normale Buttersäure, normale Valeriansäure, sowie die ungesättigten Säuren: Crotonsäure und Angelicasäure dargestellt. Der hierdurch gelungene Nachweis von der Entstehung normaler Säuren und der zugehörigen ungesättigten Abkömmlinge bei dem complexen Processe der Spaltung des Cellulosemoleküls durch trockene Destillation ist in mehr als einer Beziehung interessant. Während bei der Buttersäuregährung nur die Fettsäuren mit paaren Kohlenstoffatomen entstehen (Grillone, Ann. Chem. Pharm. **165**. 27. — Für die vorzugsweise Bildung der Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen sprechen auch solche Arbeiten, wie die von Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. **2**. 15 und von Emil Herter, Ber. Chem. Ges. **11**. 1167), also die Valeriansäure ebenso wie die Propionsäure ausgeschlossen ist, treten hier Fettsäuren sowohl mit paaren als unpaaren Kohlenstoffatomen auf, genau so wie dies bei der Alkoholgährung geschieht, wo aber die diesen höheren Säuren entsprechenden Alkohole nicht der normalen, sondern der Isoreihe angehören. Die Thatsache, dass neben den gesättigten Säuren noch ungesättigte im Holzessig vorkommen, also voraussichtlich an der Bildung der sog. Holzöle theilnehmen, zeigt die Möglichkeit des Vorkommens nicht nur von Ketonen der Fettreihe, sondern auch von solchen der Oelreihe sowie von gemischten Ketonen beider Reihen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1356.)

C. Böttinger, Studium über die *Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor auf organische Säuren:* Brenzweinsäure, Brenztraubensäure u. Milchsäure. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1352.)

E. Maumené, Ueber die *Diehinsäure (acide diéhique), eine neue Säure, erhalten durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Zucker*. Man erhält dieselbe leichter als die vom

Vf. früher angegebenen Säuren (Hexepin- und Triepinsäure). Ihr Kalisalz krystallisirt in Prismen und die Lösung desselben fällt fast kein Metallsalz, reducirt Gold- u. Silberlösung und bildet Doppelsalze. Die Formel ist $C_6H_6O_8 = C_6H_4O_4 + O_4$, d. h. die Säure ist *Diedinsäure* (ac. diédique) oder Essigsäure plus 4 At. O. Die vom Vf. vor Kurzem (S. 387) angegebene *Dihydrodedinsäure* (ac. dihydrodédique) ist $C_6H_8O_4$, enthält also 4 H mehr als die Essigsäure. Durch die Entdeckung dieser neuen Säure hält Vf. das Studium der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Zucker für abgeschlossen. Es entstehen dabei folgende Säuren: Hexepinsäure (ac. hexépique), $C_{12}H_{12}O_{16}$, Triepinsäure (ac. triépique), $C_9H_6O_{12}$, Diehinsäure, $C_4H_4O_8$, Oxalsäure, C_2HO_4 und Kohlensäure, CO_2. Das Molekül der Diehinsäure ist doppelt so gross als das der Monedinsäure oder Ameisensäure, $C_4H_4O_8 = 2C_2H_2O_4$. In Wahrheit existirt diese Beziehung aber nicht. Die Diehinsäure ist $C_4H_2O_7.HO$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 90.)

J. Guareschi, Ueber *Thialdin* und *Carbothialdin*. Für diese Körper sind in den letzten Jahren verschiedenartige Constitutionsformeln vorgeschlagen worden. Zur Entscheidung zwischen denselben hat Vf. angefangen die Oxydationsproducte dieser Körper zu studiren und er bedient sich dazu verdünnter wässeriger Lösungen von Kaliumpermanganat. Letzteres oxydirt 2proc. Lösungen von Carbothialdin vollständig und unter Wärmeentwickelung. Der Schwefel wird gänzlich in Schwefelsäure und in Kaliumsulphat umgewandelt und ausserdem entsteht reichlich Blausäure, Kohlensäure und Essigsäure. Eine mit Eisenchlorid versetzte Lösung von Carbothialdin bildet in der Kälte nach kurzer Zeit, in der Wärme aber sogleich Eisensulphocyanat. Da nun Sulphoharnstoff und seine Substitutionsderivate dieses Verhalten nicht zeigen, so scheint hierdurch angedeutet, dass das Carbothialdin nicht als Sulphoharnstoffderivat betrachtet werden kann. Ein solches würde bei Behandlung mit Salzsäure wieder Sulphoharnstoff liefern, während das Carbothialdin unter diesen Umständen Schwefelkohlenstoff entstehen lässt. Wird eine überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung von Carbothialdin mit Eisenchlorid versetzt, so setzt die Lösung sehr bald ein weisses Krystallpulver ab, während die Flüssigkeit Aldehydgeruch annimmt und reichlich Eisenchlorür enthält. Das Krystallpulver besteht aus der von Zeise als Hydranzotin beschriebenen Verbindung $NH_2.CS.S-CS.NH_2$, wovon 70 p. c. der theoretischen Menge erhalten wird. Auf Zersetzung von Sulphocarbaminsäure könne auch die Bildung der Sulphocyansäure und der Blausäure zurückgeführt werden. Verf. betrachtet hiernach das Carbothialdin mit E. Mulder als Sulphocarbamat eines Diäthylidenammoniums, nach der Formel $H_2N-CS-S-N(CH-CH_3)_2$. Zwei Moleküle zerfallen mit $4H_2O + Cl$ gerade auf in

$$H_2N.CS.S-S.CS.H_2N + 2NH_4Cl + 4C_2H_4O.$$

Der Umstand, dass die Oxydation keine Sulphosäure ergeben, spreche schon an und für sich gegen die Annahme, dass Schwefel oder SH mit den Aethylidenen verbunden sei. — Anders verhält sich das Thialdin; es ergiebt ebenfalls Schwefelsäure und Essigsäure, zugleich aber gegen 90 p. c. des Kaliumsalzes einer Disulphosäure, $CH_4S_2O_6K_2$. Diese Säure ist noch nicht näher untersucht und es ist daher bis jetzt noch nicht entschieden, ob sie mit einer der bekannten Disulphosäuren von dieser Zusammensetzung identisch oder nur isomer ist. — Thialdehyd vom Schmelzp. 45—46° wird etwas schwieriger oxydirt als Thialdin; es bildet sich etwa 20 p. c. eines Kaliumsalzes, welches nach vorläufigen Versuchen mit dem aus Thialdin erhaltenen identisch zu sein scheint. — Auch complicirter zusammengesetzte organische Schwefelverbindungen werden durch Kaliumpermanganat, wenn nöthig in gelinder Wärme, leicht zersetzt und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. So erhielt Vf. mit Sulphoharnstoff, Oxysulphobenzid u. Diphenylsulphoharnstoff die theoretisch erforderliche Menge von Schwefelsäure und er schlägt deshalb dieses Verfahren als Methode zur quantitativen Bestimmung des Schwefels vor. — Taurin wird nur sehr schwierig durch das Permanganat oxydirt und es wurde nur etwa die Hälfte des Schwefels als Schwefelsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1383.)

O. Wallach, Ueber *Chloralid* und *chloralidartige Verbindungen*. (Ann. Chem. **193**. 1; vgl. C.-Bl. 1876. 69; W. und Heymer 1876. 420; W. und Hansen 1876. 722; W. und Reincke 1876. 722; W. und Hunäus 1877. 354.)

F. Fittica, Ueber die *Constitution des Benzols*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **17**. 428.)

E. O. Beckmann, Ueber die *Oxydationsproducte der Diallylsulphide und ähnlicher Verbindungen*. Die Resultate dieser Untersuchung sind nach einer Zusammenstellung des Vfs. folgende. Das bisher noch nicht beschriebene Phenyläthylsulphid entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phenylnatriummercaptid. Reines Diisobutylsulphoxyd schmilzt bei 68,5°. Mit Hülfe von übermangansaurem Kali können sowohl Sulphoxyde, als auch die entsprechenden Sulphide zu Sulphonen oxydirt werden. Sulphone lassen sich auch aus solchen Sulphiden gewinnen, welche ein oder zwei Radicale enthalten, welche sich von einem primären oder secundären Isoalkohol ableiten. Von solchen Sulphonen sind dargestellt:

Diisamylsulphon (mit 2 anormalen primären Radicalen)
Diisobutylsulphon do.
Isamyläthylsulphon (mit 1 anorm. prim. u. 1 normal. Radic.)
Diisopropylsulphon (mit 2 anormalen secundären Radic.).

Aus Methyläthylsulphid, resp. Phenyläthylsulphid sind noch erhalten:
Methyläthylsulphon (mit 2 verschied. normalen Fett-Radicalen)
Phenyläthylsulphon (mit 1 aromat. u. 1 normal. Fett-Radical).

Aus Aethylendiäthylsulphid lässt sich ein Sulphon darstellen, dessen Molekül 2 Mal SO_2 enthält, nämlich:
Aethylendiäthylsulphon (mit 1 zweiwerthigen und 2 einwerthigen Radicalen).

Die früheren Angaben, dass Diäthylsulphon und Dimethylsulphon durch nascirenden Wasserstoff zu Diäthylsulphid, resp. Dimethylsulphid reducirt werden, sind irrig und beruhen darauf, dass die in Reaction gebrachten, mit Hülfe von Salpetersäure dargestellten Sulphone Sulphoxyd enthielten. Die Sulphoxyde erleiden in der Hitze Zersetzung, werden durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, sowie Jodwasserstoffsäure reducirt, durch Fünffach-Chlorphosphor unter Rückbildung der Sulphide heftig angegriffen und durch übermangansaures Kali sofort oxydirt. Die Sulphone hingegen lassen sich unzersetzt destilliren und zeigen sich gegen die angeführten chemischen Agentien äusserst beständig. Bei der Einwirkung von wässerigen Lösungen übermangansaurer Salze auf Sulphide, welche, wie z. B. Benzoyläthylsulphid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$, ein Säureradical enthalten, tritt Spaltung des Moleküls in der Weise ein, dass sich z. B. aus genanntem Sulphid Benzoësäure und Aethylsulphonsäure bilden. Wird Thiacetsäureanhydrid mit Bariumsuperoxyd unter geeigneten Bedingungen in Reaction gebracht, so entstehen essigsaurer Baryt und Acetylsupersulphid. Aus Diisamylsulphoxyd entsteht durch Salpetersäure bei höherer Temperatur nicht Diisamylsulphon, sondern Isamylsulphonsäure. Ob Sulphone mit Salpetersäure Verbindungen eingehen, ist zweifelhaft. Sulphoxyde, welche nur einwerthige (gleichviel ob normale oder anormale) Radicale enthalten, liefern mit Salpetersäure ziemlich unbeständige Verbindungen, in denen auf ein Molekül Sulphoxyd die Bestandtheile eines Moleküles Salpeters. enthalten sind. Aethylendiäthylsulphoxyd vermag Salpetersäure nur äusserst locker zu binden. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 439.)

F. Musculus und **D. Gruber**, Ueber die *Stärke*. Ausführliche Mittheilung. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 54; C.-Bl. 1878. 563.)

W. Heintz, Das *Benzaldiacetonamin*. So nennt Verf. das Hauptproduct, welches bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf saures oxalsaures Diacetonamin entsteht. Dasselbe bildet grosse farblose klinorhombische Prismen, ist in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser wenig löslich, reagirt stark alkalisch, ist geschmacklos, schmilzt bei 61,2° u. lässt sich zum grössten Theile unverändert destilliren. Es hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}NO$ und giebt mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. (Ann. Chem. **193**. 62.)

Lescoeur und **Morelle**, Ueber die *Identität der Inuline verschiedenen Ursprunges*. (C. r. **87**. 216.)

L. Berend, Ueber den *Isodulcit*. Der von Liebermann und Hörmann aus dem Glykosid der Gelbbeeren dargestellte sogen. Rhamnodulcit ist mit dem von Hlasiwetz u. Pfaundler aus dem Quercitrin gewonnenen Isodulcit identisch. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1353.)

H. Caro und **C. Graebe**, *Bildung von Dioxybenzophenon aus Aurin, Synthese des Aurins aus Dioxybenzophenon und Bildung eines Farbstoffes aus Monooxybenzophenon u. Phenol*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1348.)

C. J. Mabery u. **H. B. Hill**, Ueber die *Dimethylharnsäure*. Dieselbe entsteht neben Monomethylharnsäure (vergl. Hill 1876. 372. 640) durch Einwirkung von Jodmethyl in etwas mehr als der theoretischen Menge und mit dem gleichen Gewichte Aether verdünnt auf neutrales harnsaures Blei. Sie bildet kleine schiefe Prismen, die in 200 Thln. kochendem und 800 Thln. kaltem Wasser, kaum in Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind. Sie giebt mit Kalium, Natrium und Barium gut ausgebildete Salze und wird durch conc. Salzsäure bei 170° in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glykokoll gespalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1329.)

Paterno und **Mazzara**, Ueber das *Benzylkresol*, $C_6H_3\equiv(CH_3)(C_7H_7)(OH)$. Dasselbe wurde erhalten durch Einwirkung von Benzylchlorür auf Kresol bei Gegenwart von Zink. Es bildet eine ölige Flüssigkeit vom Siedep. 260—265° bei 40 mm. Mit Natrium u. Kohlensäure behandelt entsteht die entsprechende Säure, welche aus kochendem Wasser in oberhalb 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1384.)

Ladenburg, *Synthese organischer Basen*. Die eingehenden Untersuchungen über aromatische Verbindungen, welche in den letzten Jahren ausgeführt wurden, haben Kekulé's Ansicht, wonach alle Di substitutionsderivate des Benzols in drei isomeren Formen vorkommen können, durchaus bestätigt, und man ist übereingekommen, diese drei Reihen von isomeren Körpern durch Vorstellen der Sylben Ortho, Meta u. Para von einander zu unterscheiden. Bis vor kurzer Zeit hat man nun geglaubt, dass die isomeren Verbindungen der verschiedenen Reihen in ihrem chemischen Verhalten äusserst analog seien, und es war nur eine von Hobrecker (1872. 803) aufgefundene Reaction bekannt, von welcher Hübner (1875. 407) zeigen konnte, dass sie der Orthoreihe eigenthümlich sei. Nachdem Verf. selbst bei

zwei von ihm gefundenen Zersetzungen nachgewiesen hat (1875. 516 und 1876. 246), dass dieselben in der Orthoreihe wesentlich anders verliefen, als bei den isomeren Gliedern der beiden anderen Reihen, hat er vor etwa 2 Jahren unternommen, das chemische Verhalten der Orthoverbindungen ihren Isomeren gegenüber zum Gegenstande einer experimentellen Untersuchung zu machen (1876. 820). Schon damals hat er die Eigenthümlichkeit der Orthoverbindungen durch den Ausdruck „innere Condensation" bezeichnen können, welcher verständlich wird, wenn man die oben erwähnten Zersetzungen bestimmt formulirt:

I. $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_2O_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>CH + 2H_2O$

Orthophenylendiamin — Ameisens. — Methenylphenylendiamin.

$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,CH_2O_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH-CHO\\NH-CHO\end{matrix} + 2H_2O$

Meta- oder Para-phenylendiamin — Ameisensäure — Diformophenylendiamin.

II. $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HNO_2 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>N + 2H_2O$

o-Phenylendiamin — Amidoazophenylen.

$2\,C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix}C_6H_4\,NH_2\\C_6H_4\,NH_2\end{matrix}>N + 2H_2O$

Metaphenylendiamin — sog. Phenylenbraun.

Bei seinen ferneren Versuchen (1877. 516 und 583; 1878. 373 u. 374) in dieser Richtung hat Vf. nun weitere Bestätigung u. Ausdehnung dieser Ansichten gefunden u. die Existenz schon früher bekannter Körper, wie Piperinsäure, Cumarin, Indigo, Phtaleïn etc. auf diese charakteristische Eigenschaft der Orthoverbindungen zurückführen können (1876. 820 und 1877. 516). Auch andere Chemiker, die später meist zufällig zu derartigen Zersetzungen geführt wurden, haben ähnliche Thatsachen gefunden und konnten die Allgemeinheit der Ansicht des Vf's. bestätigen (Tiemann u. Herzfeld 1877; Salkowsky 1877; Wundt 1878).

Im Verfolge dieser Untersuchungen hat Vf. neuerdings auch die Einwirkung von Orthodiaminen auf Aldehyde studirt (S. 373). Schon früher hatte Schiff (S. 456) Metatoluylendiamin und Aldehyde in Reaction gebracht und die so entstehenden Körper beschrieben. Durch des Vf's. Untersuchung hat sich nun aber herausgestellt, dass auch bei dieser Umsetzung die Orthoverbindungen sich wesentlich anders verhalten als ihre Isomeren, obgleich sie zunächst Körper von derselben Zusammensetzung liefern wie diese. Es lässt sich nämlich in allen Fällen die Zersetzung durch folgende Gleichung darstellen:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2\,C_7H_6O = C_6H_4N_2(C_7H_6)_2 + 2\,H_2O.$$

Der Unterschied liegt hier darin, dass die Reactionsproducte im Falle der Orthoverbindung wohl charakterisirte beständige, salzbildende organische Basen darstellen, während die aus Meta- und Paradiaminen entstehenden Körper durch verdünnte Säuren wieder in ihre Componenten, Diamin und Aldehyd, gespalten werden. Diese Verschiedenheit des Verhaltens der Reactionsproducte geht so weit, dass die einen — die beständigen Basen der Orthoderivate, welchen der Vf. den Namen Aldehydine beigelegt hat (S. 373) — sich nach einer Methode darstellen lassen, durch welche die anderen nicht gebildet werden. Es entstehen nämlich die Aldehydine auch beim Erwärmen der salzsauren Salze der Orthodiamine mit Aldehyden im Wasserbade. Da nun aber diese Diamine zweibasisch, die entstehenden Aldehydine einbasisch sind, so entweicht bei der Reaction Salzsäure, die sich leicht nachweisen lässt. Ja, es konnte sogar diese Salzsäureentwickelung beim Erwärmen auf 100° von Diaminchlorhydraten mit Bittermandelöl als Kriterium dafür, ob ein Diamin der Orthoreihe angehöre oder nicht, benutzt werden. In dieser Beziehung hat Verf. kürzlich bei sieben Diaminen experimentelle Entscheidungen geben können (S. 374), welche mit früheren Ansichten durchaus übereinstimmen. Heute kann er hinzufügen, dass er durch Anwendung derselben Reaction auf α- und β-Diamidonaphtalin (Schmelzp. 189,6 und 66,5 durch Reduction der Dinitronaphtaline gewonnen) hat nachweisen können, dass das letztere der Orthoreihe angehört, das erstere aber nicht.

Bisher hat er nur zwei Aldehydine beschrieben und davon nur eines, welches aus *o*-Toluylendiamin und Bittermandelöl entsteht, eingehend untersucht. Das Tolufurfuraldehydin aus Toluylendiamin und Furfurol) hatte er früher nur in verhältnissmässig kleinen Mengen gewinnen können, und ist daher bemüht gewesen, die Methode der Darstellung zu

verbessern. Dies ist nun in überraschender Weise gelungen, so dass es jetzt möglich werden wird, eine grosse Zahl von Aldehydinen darzustellen.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Orthodiaminchlorhydrate auch in wässeriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur auf die Aldehyde einwirken. Schüttelt man z. B. eine wässerige Lösung von salzsaurem *o*-Toluylendiamin (1 Thl. Salz in 5—20 Thln. Wasser) mit Bittermandelöl, so nimmt dies alsbald eine dunkle Färbung und eine zähe Beschaffenheit an. Fährt man mit dem Schütteln fort, so erhält man eine farblose Krystallmasse, die durch zweimaliges Umkrystallisiren reines salzsaures Tolubenzaldehydin liefert. Ganz ähnlich und ebenso überraschend gestaltet sich der Versuch, wenn man statt des *o*-Toluylendiaminchlorhydrates salzsaures Orthophenylendiamin anwendet.

Noch leichter aber bilden sich die Furfuraldehydine, was höchst wahrscheinlich mit der grösseren Löslichkeit des Furfurols in Wasser zusammenhängt, doch ist hier anzurathen, in concentrirteren Lösungen zu arbeiten, da die entstehenden Aldehydinsalze sich sonst nicht abscheiden. Aus dem direct gewonnenen, meist braun gefärbten Chlorhydrate des Tolufurfuraldehydins erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle ein farbloses Salz, das, in wässeriger Lösung durch Kali zersetzt, die Base liefert. Die Ausbeute an Rohbase ist fast die theoretische. Gereinigt wurde dieselbe durch Umkrystallisiren aus hochsiedendem Ligroin und dann aus Alkohol. Das Phenylfurfuraldehydin wurde in ähnlicher Weise dargestellt.

Auch aus Anisaldehyd und *o*-Toluylendiaminchlorhydrat hat Vf. ein Aldehydin erhalten, das er nächstens neben den oben erwähnten Körpern beschreiben wird. Er hofft dann auch aus Acetaldehyd, Salicylaldehyd, Cuminaldehyd etc. die betreffenden Derivate gewonnen zu haben. Dass sich auch hier Aldehydine bilden, davon hat er sich schon überzeugt, doch ist es bisher nicht gelungen, die entstehenden Körper in eine analysirbare Form zu bringen.

Hier ist das Hauptgewicht auf die Reaction der Aldehydinbildung zu legen. Dieselbe scheint nach zwei Richtungen hin bemerkenswerth. Erstens verdient es Beachtung, dass ein Aldehyd aus einem Salze die Säure auszutreiben vermag, und zweitens muss es durchaus befremdlich erscheinen, wie hier in wässeriger Lösung ein Wasseraustritt erfolgt, denn man hat z. B.

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{NH_2}.2\,HCl + 2\,C_7H_6O = C_6H_4(NC_7H_6)_2HCl + 2\,H_2O + HCl.$$

In analoger Weise erfolgt allerdings die Salzbildung, wenigstens in Bezug auf die Abscheidung von Wasser, während die Entwickelung von Salzsäure aus einem Chlorhydrate bei Einwirkung eines Aldehydes ohne Analogie dasteht.

Aber auch von ganz anderem Gesichtspunkte aus könnte diese Reaction von Wichtigkeit sein, da sie sich vielleicht in der Natur vollzieht. Wenn auch das Vorkommen von Orthodiaminen und deren Salzen in den Pflanzen bisher niemals nachgewiesen wurde, so ist damit das Vorkommen selbst noch nicht ausgeschlossen — jedenfalls aber sind alle übrigen Bedingungen für diese Umsetzung wenigstens in manchen Pflanzen vorhanden, da sich Aldehyde nicht gerade selten in den Pflanzen finden und der ganze Vorgang in wässeriger Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur verläuft. (Berl. Monatsber. 1878. 457.)

Wöhler, Ueber das *Benzonitril*. In ihrer Abhandlung über das Radical der Benzoës. (1832) geben Liebig und Wöhler an, dass sie durch Erhitzen von Benzamid mit kaustischem Baryt einen ölförmigen Körper erhielten, der durch einen süssen Geschmack ausgezeichnet sei. Sie unterliessen es damals ihn näher zu untersuchen. Jetzt hat es sich gezeigt, dass derselbe das von Fehling 1844 entdeckte Benzonitril oder Cyanbenzol ist (C_7H_5N oder $C_6H_5—CN$), das demnach aus dem Benzamid ganz einfach durch Bildung und Austritt von 1 Mol. Wasser entsteht. (Ann. Chem. **192**. 362.)

M. W. Iles und **Ira Remsen**, Ueber die *Oxydation der Xylolsulphamide*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1326.)

Ad. Baeyer und **C. Schraube**, Ueber *Bromrosochinon*, $C_{12}H_4Br_4O_2$, *aus Phenolphtalein*. Dasselbe entsteht durch Oxydation des Tetrabromphenolphtaleïns in Schwefelsäurelösung durch Salpetersäure oder Chromsäure und entspricht offenbar dem kürzlich (S. 354) von Kimmerer und Benzinger dargestellten Tetrajoddiphenylenchinon. Es geht durch alkoholisches Kali, alkoholische schweflige Säure oder saures schwefligsaures Kali in Bromrosohydrochinon, $C_{12}H_6Br_4O_2$, über. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1301.)

Ad. Baeyer, *Synthese des Indigblaus*. Mit besserem Erfolge als durch phosphorhaltigen Dreifachchlorphosphor und Acetylchlorid (vergl. Baeyer u. Emmerling 1870. 437) gelingt die Umwandlung des Isatins in Indigblau, wenn man jenes $C_6H_4<^{CO\,CO}_{NH}>$ zuerst mit PCl_5 erwärmt und dadurch in das Imidchlorid des Isatins, $C_6H_4<^{CO\,CCl}_{N}$, überführt, welches dann durch Reductionsmittel (Phosphor, Zinkstaub und Essigsäure, oder am besten Schwefelammonium) in Indigblau übergeht. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1296.)

Ad. Baeyer und **J. B. Burkhardt**, *Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn.* Dasselbe entsteht durch Schmelzen mit Kali neben Benzoësäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,C_6H_4OH\\CO\,C_6H_4OH\end{matrix} + H_2O = C_6H_5CO.OH + CO<\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$$

Das Phtalideïn des Phenols verhält sich beim Schmelzen mit Kali ebenso. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1299.)

Th. Diehl und **V. Merz**, Ueber *Derivate des α-Naphtochinons.* Naphtalinsäure wurde durch Einwirkung von mässig concentrirter siedender Sodalösung auf Salzsäure-Diimidonaphtol (gewonnen durch Umwandlung des α-Dinitronaphtols in Diamidonaphtol mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des letzteren mit Eisenchlorid) in näher beschriebener Weise dargestellt, dann in Nitronaphtalinsäure und diese in Amidonaphtalinsäure übergeführt. Von beiden wurden verschiedene Salze dargestellt. Die letztere endlich lieferte durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170—180° Dioxynaphtochinon. Dieses geht durch Zinn und Salzsäure farblos in Lösung, indem eine leicht veränderliche Substanz, wohl zweifellos Tetroxynaphtalin, entsteht. Durch verdünnte heisse Salpetersäure wird es leicht oxydirt, wobei reichlich Phtalsäure entsteht; dieselbe Säure wird erhalten bei der Oxydation der Nitro- und Amidonaphtalinsäure. Das Nitro-, Amido- und Dioxynaphtochinon enthalten somit, wie auch die früher schon besprochene Bromoxyverbindung (und das Dibromnaphtochinon) alle Wasserstoffsubstituenten in derselben Abtheilung des Naphtalinmoleküls. Das hier beschriebene Dioxynaphtochinon ist von dem schon lange bekannten und mit ihm isomeren *Naphtazarin* durch die Eigenschaften, namentlich durch das Oxydationsergebniss unterschieden; Naphtazarin liefert keine Phtalsäure. Hiernach sind die Wasserstoffsubstituenten in letzterer auf beide Hälften des Moleküls vertheilt und die Vff. bezeichnen demnach ihre Verbindung als α- und das Isomere derselben als β-Dioxynaphtochinon. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1314.)

A. W. Blyth, Ueber die *Temperatur, bei welcher gewisse Alkaloïde sublimiren.* (J. Chem. Soc. **33**. 313; C.-Bl. 1878. 457.)

Wright und **Luff**, Ueber *Veratrumalkaloide.* (J. Chem. Soc. **33**. 338; C.-Bl. 1878. 633.)

Wright und **Luff**, Ueber die *Alkaloide des Aconits.* (J. Chem. Soc. **33**. 318; C.-Bl. 1878. 633.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

v. Nägeli, Ueber die *chemische Zusammensetzung der Hefe.* (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 403.)

Pasteur, Zur *Theorie der Gährung.* (C. r. **87**. 125.)

Cl. Bernard, Ueber die *alkoholische Gährung.* Letzte Versuche des Verf's. (C. r. **87**. 128.)

E. Schulze und **J. Barbieri**, *Leucin aus Kürbiskeimlingen.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1233.)

E. Schulze, Ueber die *Bildung von schwefelsauren Salzen bei der Eiweisszersetzung in Keimpflanzen.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1234.)

L. Grandeau, Ueber den *Einfluss der atmosphärischen Elektricität auf die Ernährung der Pflanzen.* (C. r. **87**. 60. 265.)

Berthelot, Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung. (C. r. **87**. 92.)

E. Maumené, Ueber das *Oenocyanin.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 100.)

Ol. Hammarsten, Ueber das *Paraglobulin.* (Pflüger's Arch. **17**. 413.)

J. Wiesner, Die *heliotropischen Erscheinungen im Pflanzenreiche.* (Wiener Ans. 1878. 137.)

N. Zuntz, Beiträge zur Kenntniss der *Einwirkungen der Athmung auf den Kreislauf.* (Pflüger's Arch. **17**. 374.)

Frdr. v. Heyden, Ueber *Fleischconservirung.* (Pol. J. **229**. 276.)

7. Analytische Chemie.

Aug. Houzeau, *Verbesserungen einiger analytischen Methoden.* (Forts. von S. 167.) *Volumetrische Bestimmung der Sulphate in den Wässern.* (C. r. **87**. 109.)

Ueber das relative Volumen der Atome*,

von

Fr. Wächter.

Die chemisch-physikalische Atomtheorie beruht in der Aufstellung der zwei Fundamental-Begriffe: „Atomgewicht" und „Atomvolumen".

Die Ermittelung und genaue Bestimmung des Atomgewichtes ist unstreitig zu einer der wichtigsten Aufgaben der Chemie und Physik geworden und es haben sich daher seit Dalton ausserordentlich viele Chemiker und Physiker mit diesem Gegenstande beschäftigt. Nicht das Gleiche kann von der Bestimmung des zweiten Fundamental-Begriffes, dem Atomvolumen, gesagt werden.

So weit mir die wissenschaftliche Literatur bekannt, haben bisher nur zwei Forscher eine genau präcisirte Annahme über das Verhältniss ausgesprochen, in welchem die Volumina der einzelnen Atome verschiedener Elemente zu einander stehen.

Diese beiden Forscher sind Leopold Gmelin und Christian Wiener. Die Ansichten derselben über das relative Volumen der Atome scheinen jedoch ihrerzeit nicht beachtet worden zu sein und sind gegenwärtig wohl vollständig in Vergessenheit gerathen.

Es bestätigt sich eben hier die Erfahrung, welche seinerzeit Amadeo Avogadro, J. R. Mayer und noch viele Andere machen mussten, dass es nicht genügt, wenn eine Theorie nur plausibel ist, um Beachtung und Anerkennung zu finden, sondern dass ganz concrete Thatsachen vorliegen müssen, welche zu dieser betreffenden Theorie nöthigen und sie geradezu unentbehrlich machen.

Insofern ich meine, dass verschiedene in neuester Zeit veröffentlichte Beobachtungen auch zur Annahme der Gmelin'schen Atomvolumtheorie nöthigen, so halte ich es für gerechtfertigt, neuerdings auf diese Theorie aufmerksam zu machen, um isomehr, als mir dieselbe von sehr grosser Tragweite zu sein scheint.

Bekanntlich haben H. Kopp und Th. Graham zuerst die Bezeichnung „Atomvolumen" in die Wissenschaft eingeführt, und darunter den Quotienten aus dem specifischen Gewichte in das Atomgewicht verstanden.

„Die spec. Volume (Aequivalent oder Atomvolume), sagt H. Kopp (Theoretische Chemie 1857. 740; Poggend. 54. 202), darf man aber nicht als die relativen Volume der einzelnen Atome verschiedener Körper ausdrückend betrachten."

„Das spec. Volum nach H. Kopp bezeichnet das Volum eines Atoms nebst den diesem Atome zukommenden und es umgebenden Zwischenräumen; da diese aber nach äusseren Umständen, wie Temperatur und Druck, veränderlich sind, so ist auch das spec. Volum veränderlich (L. Gmelin, Handbuch der Chemie, 4. Aufl. 59).

Im Gegensatze dazu verstehen L. Gmelin u. Chr. Wiener unter „Atomvolum" das Volumen der einzelnen Atome für sich, ohne Rücksicht auf die sie umgebenden Zwischenräume. Dieses Atomvolumen ist ebenso unveränderlich, wie das Atomgewicht.

Bezeichnet A das relative Atomgewicht und V das relative Volumen eines Atoms, so ergiebt

$$\frac{A}{V} = D$$

den Begriff der relativen Dichte D der Atome.

Bei einem anderen Körper werden diese Grössen im Allgemeinen andere sein:

$$\frac{A_1}{V_1} = D_1.$$

---

* Eine kurze Notiz über die Resultate dieser Arbeit ist bereits auf S. 529 gegeben.

Es sind nun zwei Fälle möglich, nämlich:

$$1.\ D = D_1 \quad \text{oder} \quad 2.\ D \gtrless D_1.$$

Der erste Ausdruck sagt uns:

1. Die Atome aller chemischen Elemente sind gleich dicht, d. h. sie sind von der nämlichen Materie; ihre Grösse oder ihr Volum muss daher proportional sein dem Atomgewichte.

Der zweite Ausdruck lautet:

2. Die Atome der chemischen Elemente sind ungleich dicht, somit von verschiedener Materie. Die allgemeine Attraction ist abhängig von der Qualität der Substanz. Das Volum der Atome ist nicht proportional dem Atomgewichte.

Die erste Annahme dürfte nicht nur die weitaus einfachere und naturgemässere, sondern überhaupt die einzig mögliche Annahme sein. Eben diese finden wir schon ausgesprochen von L. Gmelin und Chr. Wiener.*

Die beiden genannten Forscher sind, wie aus den citirten Stellen hervorgeht, wahrscheinlich unabhängig von einander, zu der gleichen Annahme gekommen, dass die Atome aller chemischen Elemente gleich dicht sind, ihr Volum daher proportional dem Atomgewichte sein muss.

Es scheint jedoch, dass man die Bedeutung dieser Annahme bisher übersehen hat, denn so weit mir die wissenschaftliche Literatur bekannt, wird derselben an keinem anderen Orte Erwähnung gethan; weder in einem Lehrbuche der Chemie oder Physik, noch in sonstigen Schriften und Abhandlungen. Es wird im Gegentheile entweder irrthümlicher Weise das „spec. Volum" als das relative Volum der einzelnen Atome ausdrückend angesehen, oder das relative Volum der einzelnen Atome zu bestimmen, für unmöglich erklärt. In der neuesten Auflage des Gmelin'schen Handbuches durch Dr. K. Kraut (1. Bd., Einleitung, bearbeitet von Alex. Naumann) ist sogar die Gmelin'sche Annahme bezüglich des Atomvolumens ganz weggelassen worden. Die Ursache dessen mag wohl darin gelegen sein, weil L. Gmelin nicht dazu gelangte, seine Theorie des Atomvolumens ausführlicher darzulegen, wie er laut der Vorrede seines Handbuches (4. Aufl. S. XII) beabsichtigt hat.

Nach diesen Bemerkungen über die bisherige Literatur in Betreff des Atomvolumens, welche zu machen mir unerlässlich erschien, will ich kurz auf die Erörterung derjenigen Thatsachen eingehen, welche zu der oben ausgesprochenen Annahme bezüglich des Atomvolumens nöthigen. Diese Thatsachen sind zugleich diejenigen, welche auf die Zerlegbarkeit und Umwandelbarkeit der chemischen Elemente hindeuten.

1. Es giebt bekanntlich chemische Verbindungen (Cyan u. Ammonium), welche fast ganz dieselben Eigenschaften zeigen, wie eine bestimmte Gruppe von Elementen.

---

*Es erscheint mir dieser Umstand so bemerkenswerth, dass ich die betreffenden Stellen hier wörtlich citire, da dieselben, wie bereits gesagt, bisher wenig oder gar keine Beachtung gefunden haben.

L. Gmelin sagt, Handb. d. Chemie, 4. Aufl. 1843. I. 58 u. 142: „Die atomistische Theorie kann nicht wohl annehmen, dass der Raum, den eine Materie einnimmt, stetig von ihr erfüllt ist, denn man hat in Uebereinstimmung mit den Gesetzen der Schwerkraft den Atomen verschiedener Materien am füglichsten einerlei spec. Gewicht beizulegen, so dass das verschiedene Gewicht der Atome auch eine verschiedene Grösse bedingt, z. B. ein Atom von doppeltem Gewichte auch ein doppeltes Volum besitzen muss. Man hat sich die Atome als undurchdringlich und von unveränderlichem Volum zu denken etc."

Dasselbe spricht Chr. Wiener aus: Die Grundzüge der Weltordnung, 1863. S. 42:

„Es folgt aber aus der gleichförmigen Dichtigkeit für die verschiedenen Körperatome, dass ihr Raum mit dem Atomgewichte in geradem Verhältnisse stehe, so dass z. B. das Sauerstoffatom nicht nur eine acht Mal so grosse Masse und Gewicht, sondern auch einen acht Mal so grossen Rauminhalt als das Wasserstoffatom habe."

Dieser Umstand lehrt, dass die Eigenschaften der Elemente ebensowohl durch zusammengesetzte Molekule, als durch sogen. einfache Atome hervorgerufen werden können.

2. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente sind genau von denselben Factoren, dem Atomgewichte und der Valenz, abhängig u. variiren nach den gleichen Regeln, wie die Eigenschaften der chemischen Verbindungen.

Auf diesen Umstand hat meines Wissens zuerst LOTHAR MEYER (Moderne Theorien der Chemie 1872. 292) hingewiesen und habe auch ich dies in einer früheren Arbeit (Deutsch. Chem. Ges. 1878. 16) betont.

Diese beiden Beobachtungen führen aber zu dem Schlusse, dass zwischen Elementen und chemischen Verbindungen kein wesentlicher Unterschied bestehen kann. Es ist nun eine allgemein anerkannte Thatsache, dass die Wärme auf alle chemischen Verbindungen zersetzend einwirkt; es muss dies nach Obigem auch für die chemischen Elemente gelten.

3. In der That ist NORMANN LOCKYER (Compt. rend. 77. 1347) durch Vergleichung der Fixsternspectren zu der Ueberzeugung geführt worden, dass je wärmer ein Stern, desto einfacher sein Spektrum ist und dass die metallischen Elemente in der Reihenfolge ihrer Atome auftreten. Auf diese Beobachtung hin hat N. LOCKYER sich bekanntlich zu dem Ausspruche veranlasst gefunden, dass die Elemente mit höherem Atomgewichte aus den Elementen mit niederem Atomgewichte gebildet werden.

4. Für diese Vermuthung sprechen ferner sehr beachtenswerthe Gründe, welche sich ergeben aus der spectralanalytischen Beobachtung, der sogen. planetarischen Nebel; aus der Kant-Laplace'schen Weltbildungstheorie, aus dem gemeinsamen Vorkommen chemisch-analoger und homologer Elemente u. a.

In einem populär-wissenschaftlichen Aufsatze hat ZACHARIAS (Die Grundsubstanz des Weltalls im „Salon für Literatur" etc. 1878. 5. Heft S. 552) es daher bereits ganz direct ausgesprochen, dass alle chemischen Elemente aus dem Wasserstoffgase hervorgegangen seien.

Wenn diese Vermuthung zwar noch nicht experimentell erwiesen ist, so kann doch nicht abgeleugnet werden, dass die Wissenschaft sich vor diese Frage jetzt mehr denn jemals hingestellt findet, und dass dieselbe immerhin so grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, um eine nähere Prüfung derselben zu rechtfertigen*.

Die Frage bezüglich der Umwandlung der Elemente steht aber in innigster Beziehung zu der Frage über das relative Volumen der Atome.

Um entscheiden zu können, ob $D = D_1$ oder $D \gtrless D_1$ zu setzen sei oder nicht, d. h. ob man das Volum der Atome proportional dem Atomgewichte anzunehmen habe oder nicht, setze ich den Fall, man könne z. B. den Wasserstoff, wie ZACHARIAS dies vermuthet, in irgend ein anderes Element verwandeln, z. B. in Natrium**.

Ich gehe dabei zuerst von der Betrachtung der Annahme $D \gtrless D_1$ aus, d. h. die Volume des Wasserstoffes und Natriums stünden nicht in dem Verhältnisse der Atomgewichte; also nicht in dem Verhältnisse 1:23, sondern in irgend einem beliebigen

---

*Auch BERTHELOT hat diese Frage einer Prüfung unterzogen, in den Compt. rend. 77. 1352 bis 1874, ebenso H. KOPP, Ann. Chem. Pharm. 126. 362.

**Es ist gerade dieser Fall gewählt, weil Natrium ein weit verbreitetes spectralanalytisch leicht nachweisbares Element ist, welches sich in vielen Fixsternspectren findet, in den Spectren der planetarischen Nebel dagegen nicht, welche nur Wasserstoff und Stickstoff erkennen lassen. Da nun in den planetarischen Nebeln kein Natrium sich befindet, die aus den planetarischen Nebeln hervorgegangenen Weltkörper dagegen grosse Quantitäten Natrium enthalten, so ist es nicht anders denkbar, als dass das Natrium, sowie die übrigen Elemente, aus dem Wasserstoffe entstanden sein müssen. Eine andere Erklärung ist wohl nicht möglich.

anderen $x:y$; etwa in dem Verhältnisse des sogen. Atomvolumens nach Th. Graham*. Natürlich könnten auch ganz willkürliche andere Zahlen genommen werden, da für vorliegenden Fall nur die Bedingung zu erfüllen ist, dass dieselben nicht in dem Verhältnisse 1:23 stehen. Das Atomvolumen (nach Graham) des Natriums ist = 24, des festen Wasserstoffes** = 1,6; es verhielten sich demnach die Volumina der Atome wie 1,6:24; die Natriumatome wären also 15 mal so gross, als die Wasserstoffatome.

Wir hätten nun zwei gleich schwere Körper; der eine sei Wasserstoff, der andere Natrium; der Natriumkörper bestünde aus 20 Natriumatomen; der Wasserstoffkörper muss demnach, um gleich schwer zu sein, aus $20 \times 23 = 460$ Wasserstoffatomen bestehen.

Wenn nun wirklich Wasserstoff in Natrium umgesetzt werden kann, so entsteht die Frage: Wie viele Natriumatome können aus 460 Wasserstoffatomen gebildet werden, wenn ein Natriumatom 15 Mal so gross ist als ein Wasserstoffatom?

Die Antwort lautet: Wenn die Quantität des an sich Raum erfüllenden, d. i. die Quantität der Materie weder vermehrt, noch vermindert werden soll, so müssen je 15 Wasserstoffatome zur Bildung eines Natriumatomes eintreten.

Somit geben 460 Wasserstoffatome:

$$^{460}/_{15} = 30{,}7 \text{ Natriumatome.}$$

30,7 Natriumatome sind jedoch entschieden schwerer, als 460 Wasserstoffatome, da 460 Wasserstoffatome dasselbe Gewicht wie 20 Natriumatome haben und zwar $\frac{30{,}7 \times 23}{460} = 1{,}54$ mal schwerer. Folglich müsste sich das Gewicht eines Wasserstoffquantums beim Uebergange in Natrium um das 1,54 fache vermehren.

Die gleiche Rechnung auf Natrium und Gold angewendet zeigt, dass aus 100 Gewichtsthln. Natrium 2010 Gewichtsthle. Gold gemacht werden könnten, während 2010 Gewichtsthle. Gold nur 65 Gewichtsthle. Wasserstoff liefern.

Fassen wir dies Gesagte in einen allgemeinen Ausdruck zusammen, so ergiebt sich als eine Consequenz der Formel $D \gtrless D_1$ der Satz:

„Bei der Umwandlung der chemischen Elemente wird die Menge des ursprünglich vorhandenen Stoffes nicht verändert, sondern nur sein Gewicht, d. h. seine anziehende Kraft vermehrt oder vermindert."

Unsere Sonne würde demnach, wenn der auf ihr vorhandene Wasserstoff (nach Annahme Lockyer's) in Natrium oder andere Elemente übergeht, im Laufe der Zeit an anziehender Kraft zu- oder abnehmen.

Diese Annahme, welche mit keiner bisher beobachteten Erscheinung in Uebereinstimmung steht, ist dennoch schon zur Sprache gebracht worden.

Mendelejeff (Ann. Chem. Pharm Suppl. 8. 206) sagt: „Zwei von den gegenwärtig an Elementen zu beobachtenden Erscheinungen — das beständige Atomgewicht und die Unzersetzbarkeit — stehen bis jetzt in innigem, sogar historischem Zusammenhange. Wenn daher ein bekanntes Element sich zersetzen oder ein neues sich bilden würde, so können vielleicht diese Erscheinungen von einem Ab- oder Zunehmen des Gewichtes begleitet sein".

Es giebt auch noch eine andere Möglichkeit dieser Umwandlung. Die Annahme möge dieselbe bleiben, so dass das Verhältniss der Volume des Wasserstoffatomes u.

---

*In Th. Graham's Lehrbuch der Chemie, deutsch von J. Otto 1840, S. 317 heisst es: „Es leuchtet ein, dass man die relativen Volumen der Atome erhalten muss, wenn man die Atomgewichte derselben durch das spec. Gew. dividirt."

**Spec. Gewicht des festen Wasserstoffes nach James Dewar = 0,623 bis 0,707; nach Troost und Hautefeuille 0,62 bis 0,63.

des Natriumatomes 1,6 : 24 sei, während die Gewichte derselben sich wie 1 : 23 verhalten. Die Frage lautet abermals: Wie viele Natriumatome können aus 460 Wasserstoffatomen gebildet werden, wenn ein Natriumatom 15 Mal so gross ist als ein Wasserstoffatom?

Wenn bei dieser Umwandlung das Gewicht des Wasserstoffquantums unverändert bleiben soll, so müssen zur Bildung eines Natriumatomes je 23 Wasserstoffatome eintreten. Somit geben 460 Wasserstoffatome $\frac{460}{23} = 20$ Natriumatome.

Es repräsentiren aber 460 Wasserstoffatome das Volum von $460 \times 1{,}6 = 736$ absolut mit Materie erfüllten Raumtheilen, während die hieraus entstandenen 20 Natriumatome nur $20 \times 24 = 480$ mit Materie absolut erfüllte Raumtheile ausmachen. Demnach würden bei der Umwandlung von Wasserstoff in Natrium 34,7 Procente der Materie in Verlust gerathen und spurlos verschwinden.

Es wächst somit der absolut mit Materie erfüllte Raum an oder nimmt ab, aber nicht die Masse; d. h. es findet eine Expansion des Atomes statt, ohne dass das Atomgewicht sich ändert*.

Allgemein ausgedrückt lautet diese zweite Consequenz der Annahme $D \gtrless D_1$ daher folgend:

„Bei der Umwandlung der chemischen Elemente bleibt das Gewicht oder die anziehende Kraft des ursprünglich vorhandenen Stoffes unverändert, dagegen vermehrt oder vermindert sich die Quantität des an sich Raum erfüllenden, d. i. die Quantität der Materie".

Die Annahme $D \gtrless D_1$ auf die Umwandlung der Elemente angewendet, zieht somit in jedem Falle die Consequenz nach sich, dass das ursprünglich im Weltall vorhandene Stoffquantum oder das Kraftquantum einer Vermehrung oder Verminderung unterworfen ist.

Es ist nun allerdings richtig, dass zahlreiche Forscher das Axiom von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit der Materie und der Kraft mit etwas mehr Bestimmtheit und Sicherheit betonen, als man dies auf Grund der bisherigen Forschungen zu thun berechtigt ist. Andererseits hat man aber gar keine Gründe dafür, eine Vermehrung oder Verminderung der Materie oder der Kraft anzunehmen, sondern man muss die Thatsache constatiren, dass alle bisherigen Beobachtungen für die Constanz des vorhandenen Stoffquantums sprechen.

Unter Aufrechthaltung des Satzes von der Constanz des vorhandenen Stoff- und Kraftquantums bleibt aber, im Hinblick auf die als wahrscheinlich anerkannte Umwandelbarkeit der chemischen Elemente, nichts anderes übrig, als sich zu der Annahme $D = D_1$ zu bekennen, somit das Volum der Atome proportional dem Atomgewichte vorauszusetzen.

Bei Zugrundelegung dieser Annahme $D = D_1$ findet bei Zerlegung oder Neubildung der chemischen Elemente weder eine Veränderung des ursprünglich vorhandenen Stoffquantums, noch des Kraftquantums statt. Es ändern sich nur die Zahl und Lagerung der Atome innerhalb des Moleküles und in Folge dessen auch die Eigenschaften des betreffenden Stoffes, da dieselben von diesen beiden Factoren abhängig sind.

Die Annahme, dass die Volumina der chemischen Element-Atome proportional

---

* V. Kletzinsky, die Grundstoffe, Wien 1875. S. 8 sagt: „Die Zunahme der Werthigkeit lässt sich als eine bipolare Expansion auffassen, wobei das einwerthige Atom 3- u. 5-, das zweiwerthige 4- u. 6-werthig wird, ohne dass das Atomgewicht sich ändert; es wächst der Raum, aber nicht die Masse".

Dieser Ausspruch ist dem Wortlaute nach eine Wiederholung des oben Gesagten.

dem Atomgewichte seien, kann daher allerdings erst dann als unzweifelhaft erwiesen betrachtet werden, wenn es gelungen ist, ein chemisches Element in ein anderes überzuführen, ohne dass dabei ein Verlust an Materie oder Kraft beobachtet würde.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Einleitung in die Thermochemie, von RICH. RÜHLMANN. In seinem Handbuche der mechanischen Wärmetheorie, und zwar im letzten Capitel der Molecular-theorie sind mit Hülfe der bekannten Formel:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\delta^3}{\pi . \varrho^2}$$

die Summen der Molecularquerschnitte für verschiedene Gase berechnet worden. In diesem Ausdrucke bezeichnet λ die mittlere Länge des Weges eines Moleküles, δ den mittleren Abstand zweier Moleküle, ϱ den Radius der Wirkungssphäre. Es ergiebt sich diese Summe der Molecularquerschnitte, da $N . \delta^3 = 1$, wenn N die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist:

$$\frac{N . \varrho^2 . \pi}{4} = \frac{1}{4 . \sqrt{2} . \lambda}$$

Das Resultat dieser Rechnung ist vielleicht nicht ohne einiges allgemeinere Interesse. Der Vergleich der gefundenen Zahlen zeigt nämlich gewisse auffällige Beziehungen. Da aber nach dem Avogadro'schen Gesetze gleiche Volumen verschiedener Gase unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen gleichviel Moleküle enthalten, so sind die Verhältnisse der Querschnittssummen ohne Weiteres Verhältnisse der Querschnitte der Moleküle selbst. Mit Rücksicht hierauf wird man (da die durchschnittliche Genauigkeit der gefundenen Zahlen ungefähr 8 p. c. beträgt) die für zweiatomige Moleküle, mit Ausnahme des Chlors, Wasserstoffes u. Chlorwasserstoffes gefundenen Zahlen als unter sich gleich und den Querschnitt des Wasserstoffmoleküles für halb und den des Chlors für doppelt so gross anzusehen berechtigt sein. Die dreiatomigen Moleküle der Kohlensäure, des Stickoxyduls, des Wasserdampfes und des Schwefelwasserstoffes besitzen wiederum gleiche Molecularquerschnitte und zwar verhalten sich dieselben zu denjenigen der Mehrzahl der zweiatomigen Gase wie 3 : 2, wie die Anzahl der Atome. Eine Ausnahme macht die schweflige Säure, deren Molecularquerschnitt gleich dem des Chlors ist. Eine besondere Stellung nehmen Ammoniak und Chlorwasserstoff ein, ihnen schliesst sich vielleicht auch Sumpfgas an, denn das Mittel dieser drei Zahlen verhält sich zum Molecularquerschnitte der zweiatomigen Moleküle ungefähr wie 4 : 3.

Ebenso ist man versucht, die Molecularquerschnitte des Aethylens der schwefligen Säure, des Chlors und des Chlormethyls wiederum als gleich anzunehmen und für das Doppelte von denen der zweiatomigen Moleküle anzusehen.

Nachstehende Tabelle enthält für einige Gase die Querschnittssumme der Moleküle in Quadratcentimetern, bezogen auf die im Cubikcentimeter enthaltenen Gasmoleküle.

	Wasserstoff	H_2	9100	angenähert gleich	9000	$= 1 \times 9000$
zweiatomig	Sauerstoff	O_2	16900	„ „	18000	$= 2 \times 9000$
zweiatomig	Stickstoff	N_2	18000	„ „	18000	$= 2 \times 9000$
zweiatomig	Kohlenoxyd	CO	18200	„ „	18000	$= 2 \times 9000$
zweiatomig	Stickoxyd	NO	18700	„ „	18000	$= 2 \times 9000$
dreiatomig	Kohlensäure	CO_2	26700	„ „	27000	$= 3 \times 9000$
dreiatomig	Stickoxydul	N_2O	26800	„ „	27000	$= 3 \times 9000$
dreiatomig	Wasserdampf	H_2O	26400	„ „	27000	$= 3 \times 9000$
dreiatomig	Schwefelwasserstoff	H_2S	28600	„ „	27000	$= 3 \times 9000$
	Sumpfgas(?)	CH_4	21600	„ „	24000	$= \frac{8}{3} \times 9000$
	Ammoniak	H_3N	23400	„ „	24000	$= \frac{8}{3} \times 9000$
	Chlorwasserstoff	HCl	24800	„ „	24000	$= \frac{8}{3} \times 9000$
	Aethylen(?)	C_2H_4	31600	„ „	36000	$= 4 \times 9000$
	Schweflige Säure	SO_2	36700	„ „	36000	$= 4 \times 9000$
	Chlor	Cl_2	36700	„ „	36000	$= 4 \times 9000$
	Chlormethyl	CH_3Cl	39300	„ „	36000	$= 4 \times 9000$

O. E. Meyer ist bekanntlich in seiner kinetischen Gastheorie bezüglich dieser Zahlen zu anderen Resultaten gelangt; er glaubt in denselben eine Bestätigung der Kekulé'schen Anschauung, nach welcher die Moleküle chemischer Verbindungen durch eine kettenartige Verknüpfung der Atome gebildet werden, erkennen zu sollen.

Den Bestimmungen der Verhältnisse der Volumina und Durchmesser der Moleküle aus den Summen der Molecularquerschnitte legen wir nur geringe Bedeutung bei, da deren theoretische Grundlagen ziemlich anfechtbar sein dürften.

Mit Hülfe der vollständigeren Formeln für die mittlere Weglänge der Moleküle, welche von Clausius, van der Waals und O. E. Meyer gegeben worden sind, gelingt es, aus den von Regnault beobachteten Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze und den Versuchen von Andrews und Cailletet über die kritischen Temperaturen, angenähert die absoluten Werthe der Durchmesser der Moleküle einiger Gase zu berechnen. Es findet sich:

der Durchmesser ϱ eines Stickstoffmoleküles $= 34{,}10^{-9}$ cm
" " ϱ " Kohlensäuremolek. $= 16{,}10^{-9}$ cm
" " ϱ " Wasserstoffmolek. $= 41{,}10^{-9}$ cm

Benutzt man diese Werthe für ϱ, so kann man mit deren Hülfe aus den früher berechneten Querschnittssummen der Moleküle deren Anzahl bestimmen u. zwar findet man, dass bei 0° u. 760mm Druck ungefähr 100 Trillionen Gasmoleküle in einem Cubikcentimeter enthalten sind. Man findet ferner, dass unter diesen Umständen die Moleküle selbst ungefähr den dreitausendsten Theil des vom Gase erfüllten Raumes einnehmen. Clausius hatte (i. J. 1857) in einer Zeit, in welcher man die zu dieser Bestimmung nöthigen experimentellen Daten noch nicht kannte, mit genialem Vorausblicke diesen Quotienten auf $\frac{1}{1000}$ geschätzt. Das absolute Gewicht eines Wasserstoffmoleküles ergiebt sich zu $15{,}10^{-28}$ g und das spec. Gewicht desselben gleich 360.

Die Thermochemie, welcher der zweite Abschnitt des genannten Werkes gewidmet ist, beginnt mit der Bestimmung der Atomgewichte, der Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der kinetischen Gastheorie und den bekannten Beziehungen zwischen Atomgewicht und spec. Wärme. Es wird an der Hand der von Boltzmann gegebenen Gleichungen gezeigt, dass die wahre Wärmecapacität gleich dem Producte aus einer Constanten mit der Anzahl der in der Gewichtseinheit enthaltenen Atome ist. Daraus folgt, dass das Product aus wahrer spec. Wärme und Atomgewicht eine Constante sein muss. Ferner hat Boltzmann nachgewiesen, dass bei festen Körpern, welche den normalen Elasticitätsgesetzen folgen, die wahre Wärmecapacität nahezu die Hälfte der durch Beobachtungen gefundenen spec. Wärme ist und damit ist das Dulong-Petit'sche, resp. Neumann'sche Gesetz über spec. Wärme aus mechanischen Principien hergeleitet. Die selbstverständlich nur als erste rohe Annäherung gültige Behauptung, dass die wahre Wärmecapacität gleich der Hälfte der spec. Wärme fester Körper sei, findet übrigens bei einigen Substanzen eine überraschende Bestätigung. Berechnet man nämlich nach den bekannten von Kopp und Lothar Meyer entwickelten Principien die spec Wärme der starren Körper und vergleicht diese mit der spec. Wärme der Gase bei constantem Volumen, welch letztere bei vollkommenen Gasen mit der wahren Wärmecapacität identisch ist, so findet man zum Beispiel

	spec. Wärme	
	starr	gasförmig
Stickstoff	0,36	0,173
Chlor	0,18	0,093
Brom	0,084	0,042
Quecksilber	0,032	0,015

Allerdings wollen wir nicht verschweigen, dass Sauerstoff und Wasserstoff zur Zeit noch als Ausnahmen erscheinen. Es ist:

	spec. Wärme		
	starr	gasförmig	Verhältniss
Wasserstoff . . .	2,3	2,41	1 : 1
Sauerstoff . . .	0,25	0,156	5 : 3

Mit Rücksicht auf den Clausius'schen Satz: „Die innere kinetische Energie eines Körpers ist lediglich eine Function der Temperatur und unabhängig von der Anordnung der Moleküle und der Anordnung der Atome in den Molekülen (Boltzmann)", ergiebt sich aus dem rational begründeten Dulong-Petit'schen Gesetze als einfache Consequenz der bekannte Erfahrungssatz: Dem Molecular-gewichte jeder Verbindung entspricht im festen Aggregatzustande eine spec. Wärme, welche angenähert gleich der Summe der spec. Wärmen der im Moleküle enthaltenen Atome ist. Sämmtliche Erfahrungsthatsachen oder gesetzmässige Beziehungen zwischen spec. Wärmen und Atomgewichten

finden also durch die mechanische Wärmetheorie, ausgehend vom Maxwell'schen Gesetze der Vertheilung der Geschwindigkeiten, ihre rationelle Begründung.

Technische Notizen.

Ueber Mörtel, von F. Wagner. Obgleich der Cäment, für dessen Prüfung jetzt glücklicher Weise allgemein gültige Normen aufgestellt sind, bei Bauten eine sehr ausgebreitete Verwendung findet, so bleibt doch der Kalk ohne Frage das am meisten verwendete Bindemittel, dessen wirklicher Werth bis jetzt kaum irdendwo bestimmt wird. Die Herstellung des Kalkmörtels bleibt unkundigen Arbeitern überlassen, so dass meist Materialverschwendung oder ein zu grosser Sandzusatz stattfindet, auf Kosten der Haltbarkeit. Vf. schlägt daher vor, behufs Aufstellung entsprechender Normen zur Beurtheilung der Beschaffenheit des Kalkes eine Reihe Kalke genau zu untersuchen unter Berücksichtigung folgender Punkte:

1. Untersuchung des Gehaltes an Kieselsäure, Thonerde und Magnesia; dieselben machen den Kalk bei zu starkem Gehalte bekanntlich hydraulisch, wodurch derselbe sich zum Ablöschen zu Kalkbrei nicht mehr eignet (da dieser bei längerem Liegen in der Grube schon abbindet), sondern in bekannter Weise zu Pulverform verlöscht werden muss.

2. Ablöschung eines bestimmten Gewichtes Kalk zu Kalkbrei (bez. zu Kalkpulver bei hydraulischem Kalke), Notirung der Menge gebrauchten Löschwassers und Messung, nachdem der Kalk so weit trocken ist, dass sich Risse in demselben bilden, endlich Absiebung der nicht zerfallenen Kalktheile bei hydraulischem Kalke und Ermittelung des brauchbaren Kalkpulvers, sowie der unlöschbaren Rückstände nach Gewicht.

3. Anfertigung von Probekörpern bei verschiedenen Sandzusätzen (Cämentnormalsand) und Zerreissung bez. Zerdrückung derselben nach verschiedenen Zeiträumen (bei den Probekörpern mit hydraulischem Kalke auch bei Erhärtung unter Wasser). — Es dürfte sich empfehlen, den zu den Probekörpern benutzten Mörtel in verschiedenen Feuchtigkeitsgraden anzufertigen u. den benutzten Wasserzusatz zu notiren, auch den Wassergehalt des benutzten Kalkbreies durch Abdampfung vorher zu ermitteln. Die Probekörper würden vielleicht mit einem Querschnitte von 10 qcm Bruchfläche anzufertigen sein, da bei kleineren Querschnitten, namentlich bei hohen Sandzusätzen, das Zerreissungsgewicht ein zu kleines sein würde. Eine Ausdehnung der Zerreissungsversuche auf längere Zeiträume wäre dabei sehr erwünscht.

4. Zusammenstellung sämmtlicher Resultate unter genauer Notiz sämmtlicher auch der geringsten aufgefallenen Eigenschaften und des genauen Verfahrens bei der Prüfung. (Pol. J. **229**. 349.)

Verfahren und Apparat um Leuchtgas zu entschwefeln und dem Volumen nach zu vermehren durch Behandlung von glühenden Erdphosphaten bei Gegenwart von Wasserdampf u. bei vermindertem Drucke, von Th. Redwood. (D. P.) (Ber. Chem. Ges. 11. 1386.)

Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes der Milch, von H. Geissler. (D. P.) Das Lactometer ist ein Destillationsapparat. Die Retorte ist ein cylindrisches Glasgefäss. In den Tubulus ist eine mit Hahn versehene graduirte Röhre eingeschliffen; in dieser wird das zu untersuchende Milchquantum abgemessen. An den Glascylinder ist eine engere Röhre angeschmolzen, deren anderes Ende mit einer graduirten Röhre, dem Recipient, in Verbindung steht. In den Glascylinder und die Vorlage giebt man kurz vor dem Gebrauche ein paar Tropfen Wasser. Man setzt das Glasgefäss in ein messingenes Kochkesselchen, das zur Aufnahme des ersteren einen durchlöcherten Messingcylinder enthält. Das Wasser in demselben bringt man durch eine Flamme zum Sieden, wodurch sich die geringe Wassermenge im Glascylinder in Dampf verwandelt. Man verdampft nun auch durch vorsichtiges Erhitzen das in der Recipientröhre befindliche Wasser. Dadurch und durch Saugen am Ende der letzteren entfernt man die Luft aus dem Apparate. Danach schliesst man den Hahn der Recipientröhre und setzt diese in einen Kühlcylinder mit Wasserzu- und -abfluss. Die aus dem Dampfe condensirte Wassermenge wird an der Scala der Röhre abgelesen. Man lässt nunmehr aus der die Milch enthaltenden Röhre durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes die Milch in kleinen Portionen in das Destillirgefäss fliessen. Das verdampfende Wasser verdichtet sich in der Condensationsröhre, in welcher das Volumen des Wassers abgelesen wird. (Ber. Chem. Ges. 11. 1273.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N°. 42. **Chemisches** **16. October 1878.**

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber das relative Volumen der Atome, von Fr. Wächter. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

E. J. Mills, *Einwirkung von Oxyden auf Salze.* (J. Chem. Soc. **33**. 360; C.-Bl. 1878. 627.)

J. W. Thomas, *Wirkung von Salzsäure auf verschiedene Salze.* (J. Chem. Soc. **33**. 367; C.-Bl. 1878. 627.)

Berthelot, *Wärmeentwickelung beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 443; C.-Bl. 1878. 2.)

Berthelot, Ueber die *Lösungswärme des Natriumsulphates.* Kritik einiger Abweichungen zwischen des Vfs. und Thomsen's Angaben. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 445.)

3. Anorganische Chemie.

S. Barilari, *Prismatischer Schwefel aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium.* Derselbe wird daraus erhalten, wenn die Lösung freiwillig verdunstet. (Gazz. chim. **8**. 178; Ber. Chem. Ges. **11**. 1385.)

Ph. de Clermont und **J. Frommel,** Ueber die *Dissociation der metallischen Sulphide.* (C. r. **87**. 330; C.-Bl. 1878. 353.)

de Forcrand und **Ballin,** *Darstellung von Ultramarinen verschiedener Metalle.* 1. Bildung von gelbem Silberultramarin; 2. Regeneration des blauen Ultramarins aus dem gelben; 3. Umwandlung des gelben Ultramarins in Kalium-, Barium-, Zink- und Magnesiumultramarin. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 112.)

J. Mactear, Ueber die *Rolle, welche der Kohlenstoff bei der Reduction der alkalischen Sulphate spielt.* Wird schwefelsaures Natrium mit überschüssiger Kohle bedeutend über Rothglühhitze unter Abschluss von Luft erhitzt, so erfolgt die Reaction:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

Bei Dunkel-Rothgluth ist die Reaction:

$$3Na_2SO_4 + 6C = Na_2CO_3 + Na_2S_2 + Na_2S + 4CO_2 + CO.$$

Kaliumsulphat wird auf ähnliche Weise, aber schon bei niedrigerer Temperatur zersetzt. (Chem. N. **37**. 271.)

J. W. Mallet, *Bildung von Stickstoffmagnesium* bei unvollkommener Verbrennung von Magnesium in Luft. Die Existenz eines Stickstoffmagnesiums wurde zuerst von Deville und Caron (Ann. Chem. **101**. 360) bei Gelegenheit der Beschreibung der Reindarstellung dieses Metalles durch Destillation angegeben. Später beobachteten Briegleb u. Geuther die Bildung dieser Verbindung bei starker Erhitzung von Magnesium in Ammoniakgas (1862. 791): das amorphe Product hatte eine grünlichgelbe Farbe und nahezu die Zusammensetzung Mg_3N_2. Vf. erhielt dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Magnesiumband oder Feilspänen in einem Porcellantiegel bei ungenügendem Luftzutritte. (Chem. N. **38**. 39.)

J. Risler, Ueber einige *dem Chromeisenerze analoge Manganverbindungen*: Barium-, Strontium-, Zink- und Bleimanganit. Alle diese Salze sind nach der Formel $Mn_5O_{11}R = 5(MnO_2).RO$ zusammengesetzt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 110.)

J. W. Clarke, Ueber einige *Selenocyanate:* Kaliumplatinselenocyanat $K_2Pt(CSeN)_6$, Kaliumgoldselenocyanat. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1325.)

G. S. Johnson, Ueber die *Occlusion von Wasserstoff im Kupfer*. Wird metallisches Kupfer wiederholt oxydirt und durch Wasserstoff in derselben Röhre reducirt, so werden immer geringere Mengen von Wasserstoff occludirt. 37 g Kupferdraht gaben zuerst 0,010 g Wasser und zuletzt 0,004, wodurch ein constant bleibendes Minimum erreicht war. Die Variation in der Menge des occludirten Gases hängt durchaus nicht von der physikalischen Beschaffenheit der Oberfläche ab. Bei Rothglühhitze schliesst Kupferoxyd Kohlensäure ein und giebt dieselbe bei dieser Temperatur nicht ab. Aus diesen Beobachtungen schliesst Vf., dass die Abweichungen unter den Resultaten verschiedener Forscher sich erstens dadurch, dass das wasserstoffhaltige Kupfer seinen Wasserstoff im Vacuum selbst bei Rothglühhitze zurückhält und zweitens, dass das Metall unter verschiedenen Umständen verschiedene Mengen davon einschliesst, erklären. (Chem. N. **37**. 271.)

H. Baker, Ueber einige *Fluorverbindungen des Vanadins*: Blätterförmiges Kaliumfluoxyvanadat, $6KF.V_2O_5.2VOF_3 + 2H_2O$, nadelförmiges Kaliumfluoxyvanadat, $3KHF_2.2VOF_3$; blätterförmiges Ammoniumfluoxyvanadat, $6NH_4F.V_2O_5.2VOF_3 + 2H_2O$, pyramidenförmiges Ammoniumfluoxyvanadat, $12NH_4F.V_2O_5.2VOF_3$, nadelförmiges Ammoniumfluoxyvanadat, $3NH_4HF_2.2VOF_3$; Zinkfluoxyvanadat, $ZnF_2.ZnO.2VOF_3 + 14H_2O$; Ammoniumfluoxyhypovanadat $2NH_4F.VOF_3 + H_2O$. (J. Chem. Soc. **33**. 388.)

4. Organische Chemie.

Reboul, Untersuchungen über die *Isomerie in der Propylenreihe*. Zusammenfassung der seit dem J. 1872 vom Vf. veröffentlichten einzelnen Untersuchungen, über welche bereits wiederholt berichtet ist. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 453; C.-Bl. 1872. 243. 244. 372; 1873. 466; 1874. 498. 565. 610; 1876. 227. 436. 660; 1877. 549.)

E. v. Sommaruga, Ueber die *Moleculargrösse des Indigo*. Nachdem Vf. in zwei früheren Abhandlungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin eine Reihe von Substanzen kennen gelehrt hat, die auf $C_{16}H_{10}N_2O_4$ als Formel für das Isatin hinwiesen, sucht er nun die Frage nach der Moleculargrösse dieser Verbindung dadurch zu lösen, dass er die Dampfdichte des Indigo, der Muttersubstanz des Isatins, ermittelte. Die Versuche in dieser Richtung wurden zunächst nach der von V. Meyer herrührenden Methode ausgeführt und ergaben im Mittel von vier Bestimmungen die Zahl 7,72 als Dampfdichte für den Indigo. Da eine geringe Zersetzung des Indigodampfes unter grösserem als dem Atmosphärendrucke nachweisbar war, so ist die richtige Zahl jedenfalls grösser und stimmt somit besser mit der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$, die 9,06 als Dampfdichte verlangt, als mit der vielfach angenommenen Formel C_8H_5NO, der die Zahl 4,53 entspricht. Durch die Versuche über Reindarstellung sublimirten Indigo's wurde Vf. veranlasst, das von Habermann modificirte Dumas'sche Verfahren in Anwendung zu bringen, indem sich bei den gedachten Versuchen gezeigt hatte, dass sich Indigo bei einem Drucke von nur 30 bis 40 mm leicht und ohne Zersetzung vergasen lässt, wenn man mit dem Erhitzen bis zur Temperatur des siedenden Schwefels geht. In einem Apparate, der genau beschrieben und durch eine Figurentafel erläutert wird, wurden im Schwefeldampfe bei einem Drucke von ca. 70 mm Dampfdichten genommen, und ergaben neun mit verschiedenen Proben sublimirten Indigo's angestellte Versuche im Mittel die Zahl 9,45. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass bei dem Indigo der Fall einer abnormen Dampfdichte vorliegt, so sieht Vf. die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ für den Indigo als vollkommen bewiesen an. (Wien. Anz. 1878. 135.)

J. Stenhouse u. C. E. Groves, Beiträge zur Geschichte der Naphtalinreihe. 2. *β-Naphtachinon*. In einer früheren Mittheilung haben die Vff. erwähnt, dass das Nitroso-*β*-Naphtol, wenn es in das entsprechende Amidonaphtol umgewandelt und dann oxydirt wird, eine krystallinische Verbindung bildet, welche die Natur eines Chinons besitzt; dieselbe wurde *β*-Naphtachinon genannt. Durch Behandlung dieses Körpers mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht erhielten die Vff. rothe bei 158° schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_5(NO_2)O_2$, *Mononitro-β-Naphtachinon*, welches, durch Jodwasserstoff oder schweflige Säure reducirt, zwei neue Substanzen, wahrscheinlich das entsprechende Nitrohydrochinon und das Amidohydrochinon giebt. Durch Behandlung von *β*-Naphtachinon mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine dunkel gefärbte Verbindung, welche bei der Reduction nadelförmige Krystalle und bei der Oxydation orangerothe Prismen liefert. Diese drei Substanzen stehen untereinander wahrscheinlich in demselben Verhältniss wie Chinhydron, Hydrochinon (oder Chinol) und Chinon in der Benzolreihe. Das neue Chinon hat die Formel $C_{20}H_{10}O_4$ und ist sehr beständig. Das Hydrochinon, welches durch Reduction des Chinons erhalten wird, bildet farblose Nadeln, welche sich verhältnissmässig leicht oxydiren und an der Luft dunkel färben; seine Formel ist $C_{20}H_{10}(OH)_4$ und es kann als ein tetrahydrischer Alkohol des Hydrochinons angesehen werden, welcher von einem Dinaphtyl, $C_{10}H_7C_{10}H_7$, derivirt, indem 4H desselben durch 4OH ersetzt sind; es gehört demnach einer neuen Classe von Körpern, den *Dichinolen* an. Die Vff. schlagen dafür den Namen *Dinaphtyldi-*

chinol und für das Chinon *Dinaphtyldichinon* vor. Benzochinon und α-Naphtachinon geben ebenfalls Dichinone und Dichinole, welche die Vff. noch weiter studiren werden. (Chem. N. **37**. 270.)

E. Schmidt und **R. Sachtleben**, Zur Kenntniss der *Isobutylameisensäure (inactiven Valeriansäure)*. Zur Darstellung derselben wurde Isobutylalkohol in das Jodür verwandelt und aus diesem mittels Cyankalium das Isobutylcyanür bereitet. Die Ueberführung des letzteren in die entsprechende Säure wurde durch alkoholische Kalilösung bewirkt. Die so erhaltene Isobutylameisensäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit von unangenehmem, der gewöhnlichem Valeriansäure sehr ähnlichen Geruche. Siedep. 175° (uncorr.) bei 754,8 mm; spec. Gew. 0,93087 bei 17,4°. Es wurden dargestellt das Kalium-, Natrium-, Calcium-, Mangan-, Zink-, Kupfer- und Chininsalz, der Methyläther, das Amid und das Anilid, ferner das Monobromderivat, die Amidoisobutylameisensäure und die Oxyisobutylameisensäure. (Ann. Chem. **193**. 87; Arch. Pharm. [3] **10**. 193.)

H. Grosheintz, Neue Methode zur *Darstellung von Allylbromid*. Anstatt hierzu Allylalkohol und Phosphortribromid anzuwenden, erhitzt Vf. in einem gewöhnlichen Destillationsapparate ein Gemenge von Bromkalium und verdünnter (1:1) Schwefelsäure und lässt, sobald die Bromwasserstoffentwickelung begonnen hat, den Allylalkohol tropfenweise einfliessen, worauf das Allylbromid mit Wasser gemischt überdestillirt. Man braucht das Destillat dann nur mit alkoholischem Wasser zu waschen u. über Chlorcalcium zu trocknen. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] **30**. 98.)

Rob. Heinzelmann, Ueber die *Dehydroschleimsäure, ein neues Derivat der Schleimsäure*. (Ann. Chem. **193**. 184; C.-Bl. 1876. 709.)

J. Giglioli, Versuche über die *Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf concentrirte Mannitlösungen* bei höherer Temperatur und meist unter höherem Drucke. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1385.)

M. Nencki u. **N. Sieber**, Ueber eine *neue Synthese des Glykocyamins*. Die Vff. haben gefunden, dass Glykokoll und kohlens. Guanidin beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung sich glatt zu Glykocyamin und kohlens. Ammoniak umsetzen:

$$(C_2H_5NO_2)_2 + (CN_3H_6)_2CO_3 = (C_3H_7N_3O_2)_2 + (NH_4)_2CO_3.$$

Sie geben ein Verfahren für die zweckmässigste Bereitung an und betrachten das so erhaltene Glykocyamin mit dem nach der Strecker'schen Methode erhaltenen als identisch. Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass bei obiger Reaction das Guanidin zunächst in Cyanamid und Ammoniak zerfällt. Dafür spricht die kürzlich (S. 435) publicirte Beobachtung, dass das Guanidin mit Phenol, mit welchem es in keine Reaction tritt, auf 140° erwärmt, glatt in Melamin übergeht. Das Melamin entsteht dabei erst secundär durch Polymerisation des Cyanamids. Nach vorläufigen Versuchen ist die Reaction zwischen kohlens. Guanidin und Amidosäuren eine sehr allgemeine und die Vff. behalten sich die weitere Bearbeitung derselben vor. — Beim Concentriren der wässerigen gemischten Lösungen von kohlensaurem Guanidin und Glykokoll beobachteten die Vff. die Bildung einer krystallinischen Verbindung, welche sich als ein Doppelsalz von Glykokoll und kohlens. Guanidin $C_2H_5NO_2 + (CN_3H_6)_2CO_3 + H_2O$ ergab. (J. pr. Chem. [N. F.] **17**. 477.)

Le Bel und **Greene**, *Einwirkung von Chlorzink auf Methylalkohol; Hexamethylbenzol*. Die Vff. haben auf dieselbe Weise, wie früher beim Butylalkohohol beschrieben ist (S. 370), Methylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink einwirken lassen. Es lag nahe anzunehmen, dass die Reaction analog verlaufen würde, wie bei den übrigen Alkoholen der fetten Reihe, d. h. dass der Methylalkohol Wasser verlieren und in Methylen übergehen würde, welches dann durch Polymerisation verschiedene Glieder der Aethylenreihe geben könnte. Allein die Zersetzung vollzieht sich in einer ganz anderen Weise. In dem Vorstoss setzt sich eine krystallinische schwer schmelzbare Masse ab und in der Vorlage condensiren sich Wasser, unzersetzter Methylalkohol, Oele und etwas von der krystallinischen Substanz aus der Vorlage. Die Schwefelsäure, welche vorgeschlagen war, enthielt nur ein wenig Methyläther, welchen man durch Wasser abscheiden konnte, und das ebenfals vorgeschlagene Brom absorbirte nur Spuren von Propylen und Butylen, welche höchstens 1 p. c. der ursprünglichen Substanz betrugen. Das Hauptproduct der Reaction ist ein Gemenge gasförmiger gesättigter Kohlenwasserstoffe, welches namentlich Sumpfgas enthält. Die Reaction ist also viel complicirter als bei den Alkoholen: das Methylen zersetzt sich, anstatt sich zu polymerisiren, theilweise und fixirt Wasserstoff, um gesättigte Kohlenwasserstoffe zu geben; der Rest muss sich in der Kohle und den weniger wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen finden. Die condensirten Producte wurden sorgfältig untersucht. Sie enthielten nicht homogene Oele, welche sich mit Brom verbinden, jedoch nur in geringer Menge, und Krystalle, welche sammt den im Vorstosse abgeschiedenen etwa 0,5 p. c. des Alkohols betrugen. Bei anderen Versuchen, welche in der Absicht angestellt wurden, eine reichlichere Ausbeute an diesen Krystallen zu erlangen, wurden grössere Mengen von Methylalkohol verwendet und das Chlorzink mehrmals erneuert. Die aus dem Vorstosse gesammelten und aus der Vorlage durch Filtriren abgesonderten Krystalle besassen ein schwaches Reductionsvermögen für Silbernitrat, was auf die Gegenwart von etwas Methylaldehyd schliessen liess; ausserdem

waren sie gemischt mit einem schweren Oele und einem flüchtigen gechlorten Producte. Durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Toluol wurden sie gereinigt, geschmolzen und über Natrium destillirt. So wurde der Körper in Gestalt von Krystallblättern erhalten, die bei 150° schmolzen und sich bei 259—260° verflüchtigten. Er verbindet sich mit Brom und scheint ausserordentlich beständig. Die Analyse ergab die Formel des Hexamethylbenzols, $C_{12}H_{18}$, welches neuerlich von Friedel und Crafts dargestellt worden ist. Durch eine Vergleichung einer Probe, welche die Vff. von Friedel erhielten, wurde die Identität beider nachgewiesen. (C. r. **87**. 260.)

Ed. Widnmann, Ueber die *isomeren Nitro- u. Amidobenzoësäuren u. über Chloranilbildung aus den letzteren.* Aus diesen Untersuchungen (vgl. 1877. 532) ergiebt sich hauptsächlich Folgendes: Beim Nitriren der Benzoësäure mit Schwefelsäure und Salpeter entstehen nur Meta-, Ortho- und Paranitrobenzoësäure. Dieselben können nicht als solche, wohl aber mit Hülfe ihrer Barytsalze sicher von einander getrennt werden. Die Metanitrobenzoësäure hat zwei verschiedene Schmelzpunkte, die aber durch Ueberhitzung bis auf 205° nicht alterirt werden. Die Ortho- und Paranitrobenzoësäure haben nur einen Schmelzpunkt. Gemische von je zwei der Isomeren in verschiedenen Verhältnissen zeigen mitunter bestimmte Schmelzpunkte, die aber unter dem des niedrigst schmelzenden Componenten liegen können. Die drei isomeren Amidobenzoësäuren liefern mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil resp. Gemische von Tri- und Tetrachlorchinon. Die Trennung der beiden gechlorten Chinone gelingt nicht nach der Methode von Gräbe, weil, wie Stenhouse ganz richtig angiebt, Tetrachlorchinon durch schweflige Säure zum Theil in Trichlorhydrochinon verwandelt wird. (Ann. Chem. **193**. 202.)

H. J. Schmitz, Ueber die *Substitutionsproducte der Mesitylensäure und deren Constitution*: Nitromesitylensäuren, Amidomesitylensäuren, Brommesitylensäuren, Metaxylidine. (Ann. Chem. **193**. 160.)

R. Fittig u. **W. F. Hillebrand**, Beiträge zur Kenntniss der *Chinasäure*. (Ann. Chem. **193**. 194; C.-Bl. 1877. 325.)

Al. Schmitz, Ueber das *Diphenylenketon und die Phenylenbenzoësäure*. (Vgl. Fittig und Ostermayer 1873. 322.) Die Darstellung des Diphenylenketons wird genau beschrieben. Den früheren Angaben (a. a. O.) über die Eigenschaften desselben ist kaum etwas hinzuzufügen. Durch Chromsäuremischung wird es vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Es wurde ferner die ebenfalls früher (a. a. O.) bereits beschriebene Phenylbenzoësäure durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat sowie mehrere Salze derselben dargestellt. Die Phenylbenzoësäure setzt schwächeren Oxydationsmischungen grossen Widerstand entgegen und wird von energischen vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Sie gehört demnach wahrscheinlich der Orthoreihe an. (Ann. Chem. **193**. 115.)

R. Fittig und **Al. Schmitz**, Ueber das *Diphenylenmethan*. Dasselbe ist identisch mit dem Fluoren (vgl. S. 132*). (Ann. Chem. **193**. 134.)

S. de Luca, Untersuchungen über die *Spaltung des Cyclamins in Glykose und Mannit*. Der filtrirte Saft von Cyclamen wurde gekocht und die coagulirte Substanz auf dem Filter mehrmals mit siedendem Wasser ausgewaschen. Hierauf brachte man das Filter sammt der Substanz unter eine Glasglocke neben gebrannten Kalk, wodurch nach einigen Monaten der Inhalt des Filters völlig getrocknet und krystallinisch geworden war. Diese Masse besass nicht mehr den eigenthümlichen Geschmack des Cyclamins, sondern schmeckte schwach zuckerartig an Glykose und Mannit erinnernd. Kalter starker Alkohol löst daraus eine Substanz, welche nach dem Abdampfen des Alkohols als syrupförmiger Rückstand von süssem zuckerartigen Geschmacke hinterbleibt, welcher die Kupferlösung reducirt und in wässeriger Lösung und in Berührung mit Hefe unter Entwickelung von Kohlensäure und Alkohol in Gährung übergeht. Der in kaltem Alkohol nicht lösliche Antheil löst sich zum Theil in siedendem Alkohol auf und bildet nach dem Abdampfen desselben eine weisse krystallinische seidenglänzende Masse, welche mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet geruchlos ist, einen schwach zuckerartigen Geschmack besitzt, bei 165° schmilzt und sich bei höherer Temperatur unter Ausstossung dicker brennbarer Dämpfe zersetzt. Ein anderer Versuch ergab die gleichen Resultate. Die ursprüngliche Substanz wurde mit siedendem Alkohol erschöpft und die filtrirte Lösung im Wasserbade eingedampft, wobei ein in Wasser vollständig löslicher Rückstand hinterblieb. Diese Lösung ging mit Hefe in Gährung über. Die gegohrene Flüssigkeit wurde durch Destillation vom Alkohol befreit, der Rückstand filtrirt, um die Hefe u. die unlöslichen Substanzen abzusondern, und zur Trockne gedampft, wobei ein in heissem Alkohol löslicher Rückstand hinterblieb. Die alkoholische Lösung desselben hinterliess nach dem Abdampfen krystallisirten Mannit. Ebenso erhielt man auch aus der ursprünglichen Substanz durch Ausziehen mit heissem Alkohol und Filtriren nach dem Erkalten Mannit und in der Lösung Glykose. Das Cyclamin in wässeriger Lösung gährt mit Bierhefe nicht und reducirt Kupfersalze nicht; sich selbst überlassen zerfällt es

---

* Berichtigung: S. 132 Z. 6 von unten l. Diphenylenmethan statt Diphenylenketon.

aber nach längerer Zeit in Glykose und Mannit. Jene geht dann bei weiterem Aufbewahren in Gährung über, so dass man nach Ablauf eines gewissen Zeitraumes nur noch Mannit findet. Letzterer unterscheidet sich nicht von dem, welchen man aus der Manna des Handels extrahirt. Es erscheint hiernach erwiesen, dass das coagulirte oder in Wasser gelöste Cyclamin sich freiwillig unter den schon angegebenen Bedingungen in Glykose u. krystallisirten Mannit spaltet; es ist also als ein Glykosid zu betrachten, welches ausser Glykose noch eine zweite Zuckerart liefert. Die Chemiker, welche angeben, das Cyclamin krystallinisch erhalten zu haben, haben wahrscheinlich ein Gemenge unzersetzten Cyclamins und Mannit analysirt. Ersteres ist bekanntlich eine völlig amorphe Masse, welche sich aus ihrer alkoholischen Lösung durch Abkühlung oder durch langsames Verdunsten absetzt. Es ist daher sehr erklärlich, dass man auf diesem Wege ein Gemenge von Cyclamin und Mannit erhält, dessen Trennung durch siedendes Wasser nur unvollständig ausführbar ist. (C. r. **87**. 287.)

R. Fittig und **Ferd. Gebhard**, Ueber das *Fluoranthen, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer*. (Ann. Chem. **193**. 142; C.-Bl. 1878. 132.)

E. Schunck und **H. Roemer**, Notiz über die *Krapppfarbstoffe*. Um jeden Zweifel über die Identität des aus dem käuflichen Purpurin erhaltenen Farbstoffes mit dem Munjistin zu beseitigen, haben die Vf. grössere Mengen des letzteren dargestellt. Dasselbe wurde in goldgelben bei 231° schmelzenden Schuppen erhalten und stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Purpuroxanthinsäure überein. Mit Essigsäure erhitzt giebt es eine unbeständige bei 160° schmelzende Verbindung. Brom erzeugt orangegelbe, bei 231° schmelzende Nadeln von Dibrompurpuroxanthin, so dass also die Carboxylgruppe eliminirt wurde. Durch siedende Kalilauge geht das Munjistin in Purpurin über und durch Ammoniak in Purpurinamid. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in orangerothe, bei 251° schmelzende Nadeln, welche dem Dinitropurpuroxanthin sehr ähnlich sind, sich von demselben aber leicht durch ihr Verhalten zu Ammoniak unterscheiden. (Chem. N. **37**. 271.)

Jul. Hummel, Zur Kenntniss der *Diphensäure*. Vf. hat diese von Fittig und Ostermayer aus dem Phenanthrenchinon erhaltene Säure (1873. 322) genau untersucht und folgende Derivate dargestellt: Diphensäureäthyläther, Dinitrodiphensäure u. Diamidodiphensäure. (Ann. Chem. **193**. 128.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Boussingault, *Zusammensetzung der Milch des Kuhbaumes* (Brosimum galactodendron). Dieselbe enthält: 1. eine fette Substanz, ähnlich dem Bienenwachs, schmelzend bei 50°, theilweise verseifbar, sehr löslich in Aether, wenig löslich in siedendem Alkohol. Diese Substanz, welche wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Stoffe ist, erlangt, wenn sie geschmolzen u. wieder erstarrt ist, das Aussehen des weissen Wachses. Vf. hat daraus Kerzen bereitet; 2. eine stickstoffhaltige Substanz, analog dem Caseïn und an das vegetabilische Fibrin erinnernd, welches Vaquelin in dem Safte von Carica papaya gefunden hat; 3. zuckerartige Substanzen, die nicht genauer charakterisirt werden konnten; 4. Kali, Kalk, Magnesiasalze und Phosphate. Die Trockensubstanz betrug 42 p. c. Die quantitative Untersuchung ergab 35,2 Wachs und verseifbare Substanz, 2,8 zuckerartige Substanz, 1,7 Caseïn und Albumin, 0,5 Alkalien, Erden u. Phosphate, 1,8 unbestimmte Substanzen, 58,0 Wasser. (C. r. **87**. 277.)

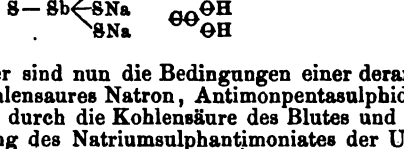
E. Schmidt, Ueber das *Mercurialin (Methylamin)*. (Ann. Chem. **193**. 73; C.-Bl. 1878. 383.)

Ludw. Lewin, Ueber die *Umsetzung des Natriumsulphantimoniats im thierischen Organismus*. Die Kenntniss der Umsetzungen chemischer Substanzen im Thierkörper hat seit der grundlegenden Entdeckung Liebreichs über die Art der Wirkung des in den Organismus eingeführten Chloralhydrates das Interesse der Pharmakologen in hohem Grade in Anspruch genommen, und man war bemüht Umsetzungen, die wir mit gewissen Substanzen im Laboratorium zu Wege bringen können, als ebenso im Thierkörper verlaufend nachzuweisen. Es ist dem Verfasser gelungen, den Verlauf einer derartigen Zerlegung einer bekannten chemischen Substanz und die Wirkung derselben durch einen neu entstandenen Körper darzuthun. Aus seinen Untersuchungen über das Schlippe'sche Salz geht hervor, dass dasselbe, in den Thierkörper eingeführt, sich nach einer Reaction umsetzt, die unter gewissen Bedingungen ausserhalb des Organismus stets mit positivem Erfolge eintrifft. Das Natriumsulphantimoniat, von Schlippe (J. Phys. Chem. **33**. 320) entdeckt, und von Rammelsberg (Pogg. Ann. **52**) zuerst zu einer genauen Kenntniss gebracht, ist das erste der dargestellten Sulphantimoniate, die entweder die allgemeine Formel $8bS_4M_3$ oder $(8bS_4)_3M_3$" haben, wo M ein Metall bedeutet. Das Natriumsulphantimoniat, $Na^3bS + 9H_2O$, bildet leicht gelblich gefärbte reguläre Tetraëder, und ist gleich den Verbindungen des Antimons mit anderen Schwefelmetallen der Alkali- oder Erdmetalle sehr leicht in Wasser löslich. Es ist bekannt, dass das Schlippe'sche Salz zur Darstellung eines Goldschwefels von constanter Zusammensetzung benutzt wird, indem man dasselbe

mit einer Säure versetzt. Die Reaction verläuft, wenn z. B. Schwefelsäure angewendet wird, nach folgender Gleichung:

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5 + 3Na_2SO_4 + 3H_2S.$$

Indessen schon die Kohlensäure ist, wenn man sie durch eine Lösung des Schlippe'schen Salzes hindurchleitet, wie Rammelsberg gefunden hat, im Stande, diese Umsetzung zu Wege zu bringen. Und zwar würde der Vorgang der Bildung sich so darstellen lassen:



In dem Thierkörper sind nun die Bedingungen einer derartigen Umsetzung des Schlippe'schen Salzes in kohlensaures Natron, Antimonpentasulphid und freien Schwefelwasserstoff gegeben und zwar durch die Kohlensäure des Blutes und der Gewebe. Und in der That geht bei Einführung des Natriumsulphantimoniates der Umsetzungsprocess in der angegebenen Weise vor sich. Injicirt man Kalt- oder Warmblütern subcutan, intravenös oder in den Magen je nach der Grösse des Thieres 0,1—0,4 g gelösten Schlippe'schen Salzes, so wird besonders bei intravenöser Injection schon während der Operation Schwefelwasserstoffgas durch die Lungen exhalirt und kann an seiner Reaction auf Bleipapier oder dadurch erkannt werden, dass man das Thier durch zwei Müller'sche Ventile athmen lässt, von denen das Exspirationsventil durch ammoniakalische Silberchloridlösung gesperrt ist. Andererseits ist jedoch der Schwefelwasserstoff an einer Reaction zu erkennen, die bisher nur ausserhalb des Thierkörpers zu erreichen gewesen ist. Es ist die Einwirkung desselben auf den Blutfarbstoff. Leitet man, wie es zuerst Hoppe-Seyler that, einen Schwefelwasserstoffstrom durch sauerstoffhaltiges Blut, so wird dem letzteren der Sauerstoff entzogen, und statt der beiden Absorptionsstreifen des Sauerstoffhämoglobins tritt im Sonnenspektrum das breite Band des reducirten Hämoglobins ein, indem sich das Blut zugleich verfärbt. Bevor jedoch aller Sauerstoff aus dem Blute geschwunden ist, erscheint zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *D*, näher an *D* ein schmaler, in etwas concentrirten Lösungen ausserordentlich deutlich sichtbarer Absorptionsstreifen, der nach Hoppe-Seyler's Untersuchungen nicht von Hämatin herrührt, sondern wahrscheinlich als eine Schwefelverbindung des Hämatins oder Hämoglobins anzusprechen ist. Es ist nun bisher trotz vielfacher daraufhin gerichteter Untersuchungen, nicht gelungen in dem Blute mit Schwefelwasserstoff vergifteter Thiere — gleichgültig ob sie Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasserstoff als Gas einverleibt erhielten, diese elementare Einwirkung auf das Blut, die sich durch den Absorptionsstreifen im Roth des Spektrums offenbart' zu zeigen. Es gelingt dies jedoch, wie Vf. in zahlreichen Experimenten gefunden hat, ungemein leicht, wenn man Thieren das Schlippe'sche Salz durch subcutane intravenöse oder durch Injection in den Magen, beibringt. Im letzteren Falle sind jedoch Dosen von 0,6—1,0 g erforderlich. Die so behandelten Thiere gehen je nach der Grösse der Dosis und der Art der Einführung schneller oder langsamer an Erstickung zu Grunde, die bei tödtlichen Gaben durch künstliche Respiration nicht zu verhindern ist, und man findet dann im Blute der zu Grunde gegangenen Thiere neben dem Absorptionsstreifen im Roth die beiden Streifen des Sauerstoffhämoglobins. Die Erstickung ist demnach wahrscheinlich bedingt durch eine Substitution eines Theiles des Sauerstoffes des Hämoglobins durch Schwefelwasserstoff, und die Thiere sterben in dem Momente, wo die Gesammtheit der rothen Blutkörperchen so wenig Sauerstoff besitzt, dass der zur Erhaltung des Lebens nothwendige Gaswechsel nicht mehr stattfinden kann. Es bedarf deshalb, um ein Thier mit Schwefelwasserstoff zu tödten, nicht einer vollständigen Austreibung des Sauerstoffes aus dem Blute. Die neu in demselben entstandene Verbindung ist sehr stabil, und ihr Absorptionsstreifen im Roth lässt sich durch anhaltendes Hindurchleiten weder von Sauerstoff noch von Kohlenoxyd zum Verschwinden bringen. Hierdurch erklärt sich die schon früher beobachtete aber räthselhaft erschienene Thatsache, dass man zugleich mit dem Schwefelwasserstoff noch einen Ueberschuss von Sauerstoff zuführt, u. zwar mehr als zur Oxydation des Schwefelwasserstoffes erforderlich ist, das Thier dennoch zu Grunde geht und dass man im Blute desselben Sauerstoffhämoglobin nachweisen kann. Auch schon während des Lebens ist der Nachweis der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das Blut leicht zu führen. Wenn man einem Thiere die Arteria und Vena cruralis derart präparirt, dass man aus denselben beliebig beim Lösen einer Klemmvorrichtung Blut entnehmen kann, und injicirt dann das Schlippe'sche Salz in hinreichender Menge, so findet man nach einiger Zeit in den den Gefässen entnommenen Blutproben den Einfluss des Schwefelwasserstoffes ausgeprägt, und zwar bei ungefähr gleichen zur Untersuchung gezogenen Blutmengen stärker im venösen als arteriellen Blute. Der Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D* ist so constant, dass er sich noch 14 Tage nach stattgehabter Vergiftung

mit Schlippe'schem Salze nachweisen lässt. Die Erscheinungen, die mit Schlippe'schem Salze versetztes normales oder Kohlenoxyd-Blut darbietet, sind dieselben, wie wir sie in dem Blute damit vergifteter Thiere beschrieben haben. Nur tritt im ersteren Falle nach einiger Zeit eine erhebliche, schmutzig-braune, dann schmutzig-grüne Verfärbung ein, indem zugleich Antimonpentasulphid ausfällt. — Es ist, wie Vf. glaubt, die Darlegung der im Thierkörper sich vollziehenden Umsetzung des Natriumsulphantimoniats von doppeltem Interesse. Ein Mal lehrt sie, wie die Bildung des Schwefelwasserstoffes aus demselben zu Stande kommt, andererseits zeigt sie, dass auch im Organismus die Substanzen in statu nascenti ihre chemischen Verwandtschaftskräfte in höherem Maasse bethätigen, als wenn sie fertig gebildet eingeführt werden. (Berl. Monatsber. 1878. 462.)

L. Ricciardi, *Analysen von verschiedenen Tabaksorten* von den Versuchsstationen in Rom und Modena. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1385.)

Ph. de Clermont und **J. Frommel**, Ueber den *Werth der Magnesia als Gegengift für arsenige Säure*. (C. r. **87**. 332.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Nordenskiöld, Ueber den *Thaumasit*, *eine neue Mineralspecies* aus Schweden. Das Mineral hat die Zusammensetzung $CaOSiO_2 + CaOSO_3 + CaOCO_2 + 14HO$. (C. r. **87**. 313.)

L. Smith, Ueber den *Daubréelit*, ein *neues meteorisches Mineral* (vgl. 1876. 632.) Vf. hat Gelegenheit gefunden, neue Untersuchungen über dieses Mineral auszuführen. Dasselbe bildet schwarze glänzende Schüppchen von unebenem Bruche, lässt sich leicht pulvern und das Pulver bewahrt seinen Glanz. Es ist an sich nicht magnetisch, wird es aber beim Erhitzen in der Reductionsflamme. Vor dem Löthrohre verliert es seinen Glanz, aber schmilzt nicht. Die Boraxperle färbt es intensiv grün; in Salpetersäure löst es sich vollständig in der Wärme auf. Dichte 5,01. Die Analyse ergab 42,69 S, 35,91 Cr und 20,10 Fe, woraus sich die Formel $FeOCr_2O_3$ berechnen lässt. (C. r. **87**. 338.)

S. de Luca, *Nachweis von Lithium in dem Boden und den Thermalwässern der Solfatare* von Puzzuoli. (C. r. **87**. 174.)

Dieulafait, Ueber die *Ammoniaksalze in den Meeren*. (Ann. Chim. Phys. [5] **14**. 374.)

G. Bizio, *Analyse des Mineralwassers von Pejo* im Trientinischen und Vergleichung der Resultate mit der von ihm früher ausgeführten Analyse der Quelle von Recoaro. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1385.)

7. Analytische Chemie.

E. Ludwig, *Vorrichtung zum Aufsammeln der in Quellen frei aufsteigenden Gase*. (Z. anal. Chem. **17**. 338.)

C. Himly, Zur *Prüfung von Brunnenwasser auf eine Verunreinigung durch Leuchtgas*. Man vermischt das Wasser mit Chlorwasser, setzt es eine kurze Zeit dem Sonnenlichte aus und entfernt dann das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd. Lässt sich dann, eventuell nach partieller Destillation, ein Geruch nach Elaylchlorür oder ähnlichen Chlorkohlenwasserstoffen wahrnehmen, so ist eine Verunreinigung des betreffenden Wassers durch Leuchtgas erwiesen. (Z. anal. Chem. **17**. 387.)

G. Parodi und **Mascazzini**, Ueber die *elektrolytische Bestimmung von Zink*, *Blei*, *Eisen und Antimon in Mineralien und Legirungen*. (Gazz. chim. **8**. 169; Ber. Chem. Ges. **11**. 1384.)

A. Adam, Neues *Verfahren zur Analyse der Milch*, durch welches man *gleichzeitig Butter*, *Milchzucker und Casein mittels einer Probe bestimmt*. Der hierzu nöthige Apparat besteht aus einer Glasröhre von 40 ccm Inhalt, am oberen Ende mit einem Korke verschlossen, in der Mitte bauchig aufgeblasen, am unteren Ende verengt und daselbst durch einen Hahn verschliessbar. Man bringt hinein: 1. 10 ccm Alkohol von 75°, welcher $^1/_{800}$ seines Volumens kaustisches Natron gelöst enthält; 2. 10 ccm neutrale oder neutral gemachte Milch; 3. 12 ccm reinen Aether. Man verschliesst, mischt durch Schütteln u. lässt 5 Minuten lang stehen. Fast unmittelbar bilden sich zwei gut getrennte Schichten, eine obere klare, welche alle Butter enthält, und eine untere opalescirende, welche alle Lactose und alles Caseïn enthält. Letztere wird bis auf etwa 1 ccm abgelassen; hierauf schüttelt man von Neuem und lässt nochmals einige Minuten stehen, um schliesslich den Rest der unteren Schicht ebenfalls durch den Hahn ausfliessen zu lassen. Man bringt dann die butterhaltige Lösung in eine tarirte Porcellanschale, wäscht die Röhre mit etwas Aether aus, dampft zur Trockne u. wägt. Dadurch erhält man das Gewicht der Butter, vermehrt um 0,01 (1 cg) durch etwas Caseïn. Nimmt man nochmals mit Aether auf u. verdampft in einer anderen Schale, so bleibt die fremde Substanz in der ersten Schale zurück und man erhält so das wahre Gewicht der Butter. Um die Trennung und Bestimmung der Lactose und des Caseïns auszuführen, bringt man die abgezogene Flüssigkeit durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 100 ccm und setzt 10 Tropfen Essigsäure hinzu. Das Caseïn scheidet sich hierauf

flockig ab. Nach 5 Minuten Ruhe bringt man auf ein getrocknetes Filter und erhält so 94 bis 96 p. c. eines klaren Filtrates, welches nur noch die Salze der Milch, gebildetes essigs. Natron und Lactose enthält. Letztere wird mittels Fehling'scher Flüssigkeit bestimmt. Verdampft man ein bekanntes Volum davon zur Trockne, wägt, verbrennt u. wägt wieder, wobei man das aus dem Natron entstandene essigs. Natron in Rechnung zu ziehen hat, so erhält man eine zweite Zuckerbestimmung durch Differenz, sowie das Gewicht der Salze. Das Caseïn seinerseits wird mehrmals mit destillirtem Wasser ausgewaschen, das Filter zwischen Fliesspapier abgepresst, getrocknet und gewogen. (C. r. 87. 290.)

W. Fleischmann und **P. Vieth**, Zur *Butterprüfungsmethode von Hehner*. Während eine ganze Reihe von Butteranalysen einen Gehalt von festen Fettsäuren, der 88,7 p. c. nicht überstieg, ergab, wurden bei anderen unzweifelhaft reinen Butterarten 90,27, selbst 91,10 p. c. gefunden. Die Analysen waren alle in ganz gleicher Weise nach dem Hehner'schen Verfahren ausgeführt. Eine nähere Prüfung ergab nun, dass man in den letzt genannten Fällen das Auswaschen der festen Fettsäuren mit Wasser nicht lange genug fortgesetzt u. dass man zur Prüfung des Waschwassers nicht Lackmustinctur, sondern Lackmuspapier angewendet hatte. Die Vff. erklären daher Lackmuspapier zu dem genannten Zwecke für unbrauchbar. Ferner ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die unlöslichen Fettsäuren nicht für alle Butterproben gleich leicht mit kochendem Wasser auszuwaschen sind; bald sind grössere bald kleinere Mengen kochenden Wassers nöthig. Die von Hehner angegebene durchschnittliche Menge von Waschwasser im Betrage von 0,75 l genügt bei 3 g Substanz für die meisten Fälle nicht. Die Trennung der löslichen Fettsäuren von den unlöslichen durch Auswaschen der letzteren auf dem Filter ist eine Operation, welche die grösste Aufmerksamkeit erfordert und welche zu einer bedeutenden Fehlerquelle werden kann. Selbst empfindliche Lackmustinctur zeigt die Reaction nicht mit der wünschenswerthen Schärfe an, indem eine ganz schwach saure Reaction auch nach sehr langem Auswaschen, wenn man 2 l und mehr kochendes Wasser verwendet, nicht völlig zum Verschwinden kommt. Auf Grund dieser Erfahrungen wurde nun noch eine grosse Anzahl anderer Butterproben analysirt und es ergaben sich aus der Summe aller Beobachtungen als unterste und oberste Grenze für reines Butterfett die beiden Zahlen 85,79 und 89,73 p. c. Hiernach könnte ein Gemenge aus gleichen Theilen von Butterfett u. fremdem Fette der Entdeckung durch die Hehner'sche Methode entgehen, wenn nämlich dem verwendeten Butterfette die Procentzahl 85,80 zugekommen wäre und wenn man die Möglichkeit in Betracht zieht, dass reine Butter zuweilen, freilich nur höchst selten, die Procentzahl 89,80 giebt. Findet man für irgend ein untersuchtes Fett Procentzahlen von 87,5 und darunter, so wird man, wenn man das Fett als reines Butterfett erklärt, sicherlich nur in den seltensten Fällen fehl greifen. Man ist also im Stande, die Reinheit einer Buttersorte, welche Procentzahlen bis zu 88,0 liefert, auf Grund der Hehner'schen Methode mit einem hohen Grade von Sicherheit zu constatiren. Umgekehrt kann man ein Fett mit einer Procentzahl von 90,0 mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als ein Gemenge von Butterfett und fremden Fetten erklären. (Z. anal. Chem. 17. 287.)

Chapuis und **Linossier**, *Nachweisung des Bleigehaltes im basisch salpetersauren Wismuth*. Die Vff. schlagen folgendes Verfahren vor: 3 g basisch salpeters. Wismuth werden mit 4 ccm einer 15procentigen Natronlösung und so viel 10proc. Lösung von gelbem chroms. Kali (ungefähr 4 ccm) versetzt, dass nach dem Sieden die überstehende Flüssigkeit noch gelb gefärbt erscheint. Man decantirt, erhitzt den Niederschlag nochmals mit 1 ccm Natronlauge, einigen Tropfen Chromat und 2—3 ccm destillirten Wassers zum Sieden und bringt ihn schliesslich auf ein Filter. Dem Eiltrate setzt man Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu. Eine gelbe Trübung zeigt in diesem Falle die Gegenwart von Blei an. Bei 1 p. c. Bleigehalt erhält man einen reichlichen Niederschlag, bei 0,1 p. c. ist die Trübung noch sehr deutlich u. nach kurzer Zeit setzt sich an den Wänden des Gefässes ein schwerer Niederschlag an; bei 0,02 p. c. ist die Trübung viel schwächer und tritt überhaupt erst nach dem Erkalten auf, denn in der Wärme ist das chroms. Blei in einer essigs. Lösung von Natriumacetat ziemlich löslich. Man kann noch geringere Mengen als 0,02 p. c. nachweisen, wenn man mit grösseren Mengen Substanz arbeitet, doch da dies für den vorliegenden Zweck kein Interesse hat, so reichen 3 g Substanz aus. Bei den nach dieser Methode ausgeführten Versuchen geschah es ein Mal, dass die Vff. an Stelle des schweren Niederschlages von Bleichromat einen flockigen Niederschlag erhielten, der sich nach dem Sieden als dicke Schicht am Boden des Gefässes ablagerte. Dies rührte daher, dass das Subnitrat durch Calciumphosphat, Kieselsäure und und Thonerde verunreinigt war. In allen Fällen, wo Zweifel über die Natur des Niederschlages obwalten, beseitigt man dieselben durch nochmaliges Erhitzen des letzteren in der schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit: Besteht er nur aus chroms. Blei, so löst er sich in diesem Falle vollständig wieder auf. Bei Anwendung von unreinem Natron kann man einen Niederschlag von ähnlicher Natur erhalten. Man muss deshalb vorher eine Mischung von Natronlauge, Kaliumchromat und überschüssiger Essigsäure erhitzen, um sich zu überzeugen, dass keine Trübung in der sauren Flüssigkeit entsteht. Die Ausführung dieser Prüfung nimmt nur wenig Minuten in

Anspruch; alle Irrthümer sind hierbei ausgeschlossen und man kann leicht noch 0,05 p. c. Blei nachweisen. Um die Methode quantitativ zu machen, wendet man 10 g Substanz an u. wäscht den Niederschlag des Wismuthchromates zuerst durch Decantation und dann auf dem Filter, bis das Filtrat durch überschüssige Essigsäure nicht mehr getrübt wird, erhitzt letzteres darauf zum Sieden, übersättigt mit Essigsäure, lässt 24 Stunden stehen, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit durch Essigs. angesäuertem Wasser, trocknet bei 100° und wägt. Das erhaltene Gewicht wird mit 0,6408 multiplicirt u. giebt die in 10 g des Subnitrates enthaltene Bleimenge. Unter 12 Proben, welche auf diese Weise analysirt wurden, fand man nur in einer einen bedenklichen Bleigehalt (0,7—0,8 p. c.) (C. r. **87**. 169.)

A. Carnot, Neue Beobachtungen über den *Bleigehalt des käuflichen basisch salpeters. Wismuths*. In Bezug auf die Angaben von Riche (S. 600), dass die von ihm untersuchten Proben im Allgemeinen einen weit geringeren Bleigehalt zeigten, als Vf. früher (S. 326) gefunden, bemerkt Vf., dass diese Verschiedenheit der Resultate vielleicht durch eine Abweichung in der analytischen Methode zu erklären sei. Er (Vf.) habe in seiner ersten Note die Nothwendigkeit, die salzs. Lösung des Subnitrates so wenig sauer als möglich zu machen, nicht genügend hervorgehoben. Ein auch nur geringer Ueberschuss von Salzsäure verhindert die vollständige Fällung des Bleisalzes. Ebenso ist es unerlässlich, ganz starken Alkohol anzuwenden, da das Wismuthsalz sich sogleich zu zersetzen beginnt, wenn man auch nur einige Tropfen gewöhnlichen Alkohol zusetzt. Diesen Vorsichtsmaassregeln hat vielleicht Riche nicht genügend Rechnung getragen. Was andererseits die Angabe betrifft, dass der Niederschlag oft Sand, gelatinöse Kieselsäure, Silicate, Silber, Wismuth, Eisen und besonders Kalk enthalte, so treten die fünf erstgenannten immer nur spurenweise auf. Dass Vf. sich von der Abwesenheit des Wismuths immer direct überzeugt hat, wurde bereits früher angegeben, und ebenso hat sich Vf. in seiner ersten Notiz auch schon darüber ausgesprochen, wie man die Prüfung vorzunehmen habe, wenn das Wismuthpräparat kalkhaltig ist. Trotzdem hat er, um jede Ungewissheit zu beseitigen, die beiden Proben, welche in der früheren Untersuchung den höchsten Bleigehalt ergeben hatten, von Neuem analysirt. 20 g davon wurden durch Erhitzen mit Salzsäure gelöst, nach dem Erkalten mit 40 ccm rectificirtem Alkohol von 98,3 p. c. versetzt und das Ganze 2 Tage der Ruhe überlassen. Das Chlorblei wurde auf einem tarirten Filter gesammelt und mit rectificirtem Alkohol gewaschen. Der krystallinische, auf dem Filter getrocknete und davon getrennte Niederschlag wurde mit warmem Wasser und etwas Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, und endlich das Blei in Sulphat übergeführt, geglüht und gewogen. Die Abwesenheit von Wismuth wurde besonders constatirt, so dass das gewogene Sulphat kein anderes Metall als Blei enthalten konnte. Man erhielt in beiden Fällen 0,194 und 0,142 g Bleisulphat entsprechend 0,143 und 0,105 g Bleioxyd oder 0,715 und 0,525 p. c. Bleioxydgehalt im Subnitrat. Diese Zahlen sind etwas niedriger als die früher angegebenn, weil das Chlorblei aus einer sauren Lösung nicht vollständig abgeschieden wird. Vf. hält sich deshalb für berechtigt, seine ersten Angaben für vollkommen correct zu halten.

In Bezug auf die von Chapuis und Linossier (s. o.) empfohlene Methode bemerkt Verf., dass er dieselbe nach einer experimentellen Prüfung zwar für sehr praktisch und leicht ausführbar, aber für weniger genau als sein eigenes Verfahren hält, was jedenfalls darin begründet ist, dass man bei jener Methode das Bleisalz aus einer grossen Menge unlöslicher Substanz auszuwaschen hat. Wenn gleichwohl die Genannten bei einer Probe 0,7—0,8 p. c. Blei gefunden haben, so ist dies um so mehr als eine Bestätigung der Carnot'schen Resultate anzusehen. (C. r. **87**. 208.)

Rob. Muencke, *Bürettenträger*. (Pol. J. **229**. 366.)

F. W. Clarke, Ueber die *elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1409.)

G. Salomon, Verfahren zur *Aufsuchung von Hypoxanthin, Harnsäure u. Milchsäure*. Ein solches ist früher ausführlich von Salkowski (Arch. f. path. Anat. **50**. 174 fg.) beschrieben worden. Vf. giebt dazu eine schematische Darstellung. (Z. f. physiol. Chem. **2**. 70.)

8. Technische Chemie.

L. Simonin, Ueber den *Einfluss des Kohlenstaubes auf die Entstehung schlagender Wetter in den Kohlengruben*. (C. r. **87**. 195.)

Ach. Livache, Ueber die *abnorme Löslichkeit gewisser Körper in alkalischen Seifen und Resinaten*. Man begegnet seit längerer Zeit im Handel Producten, welche mit dem unpassenden Namen *Petrolseifen* bezeichnet und dadurch erhalten werden, dass man den ursprünglichen Substanzen, die man zur Seifenfabrication braucht, Petrolöle zusetzt, welche mit einer gewissen Menge von Carnaubawachs versetzt sind. Diese Präparate zeigen ein eigenthümliches Verhalten, denn wenn man sie gelinde erhitzt, so lassen sie das Petroleum, welches sie enthalten, vollständig abdestilliren und die Seife bleibt unverändert zurück. Bringt man sie aber in Berührung mit Wasser, so lösen sie sich darin vollständig auf, ohne dass das Petroleum oder das Wachs sich ausscheiden, selbst nicht einmal im Zustande der

Emulsion. Versucht man dagegen Petroleum mit der Seife in festem oder gelöstem Zustande zu mischen, so gelingt dies auf keinen Fall. Das Petroleum ist absolut unlöslich in diesem Mittel. Man muss also dem Carnaubawachse die Fähigkeit zuschreiben, das Petroleum in der Seife löslich zu machen; nun aber ist dieses Wachs ein sehr gemischtes Product. In Berührung mit Alkalien giebt es selbst eine Seife und hinterlässt als charakteristischen Bestandtheil den Melissylalkohol, welchen man als die wahre Ursache des erwähnten Verhaltens ansehen muss. Scheidet man nämlich diesen Alkohol aus dem Wachse ab und mischt ihn mit gewöhnlicher Seife oder auch nur mit Seifenwasser, so löst er sich darin vollständig auf und giebt damit, wenn die Operation gut ausgeführt wurde, eine vollkommen klare Lösung. Andererseits lässt sich der Melissylalkohol mit Petroleum in allen Verhältnissen mischen, und wenn man dieses Gemenge in Seifenwasser bringt, so löst es sich darin wie Melissylalkohol selbst. Der letztere, sowie das Carnaubawachs, welches ihn enthält, besitzen also die Fähigkeit, das Petroleum in Folge einer mitgetheilten Löslichkeit oder vielmehr in Folge der Neigung durchsichtige Emulsionen zu bilden, in ihre eigene Lösung in Seife hineinzuziehen. Auf Grund dieser Erfahrung versuchte Verf. diese Thatsache zu verallgemeinern und erkannte bald, dass die Eigenschaft, das Petroleum in Seife löslich zu machen, jedem Körper zukommt, der Petroleum zu lösen vermag und sich zugleich mit Seife vermischt. So konnte er durch sehr geringe Mengen Holzgeist, Amylalkohol etc. in gewöhnlicher Seife bis zu 50 p. c. Petroleum lösen und dadurch in Wasser vollkommen lösliche Producte erhalten. Auch Steinkohlentheeröle gaben das gleiche Resultat. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich auch bei anderen Substanzen. Emulgirt man Terpentinöl mit Seifenwasser und setzt Steinkohlentheeröl in Seifenwasser gelöst hinzu, so wird die Emulsion klar und das Terpentinöl löst sich in dem Benzin selbst. Auch die alkalischen Resinate verhalten sich ganz wie die eigentlichen Seifen. Endlich wird Schwefelkohlenstoff, welcher in gewöhnlichen wie in Harzseifen unlöslich ist, von diesen leicht in beträchtlicher Menge aufgenommen, wenn man zugleich eines der angegebenen Lösungsmittel hinzufügt. (C. r. 87. 249.)

A. J. van Eyndhoven, Ein *praktischer Wink für Gasbeleuchtung*. Bekanntlich hat man früher immer geglaubt, die Flamme sei durchscheinend. Da dies dem Vf. zweifelhaft erschien, entschloss er sich, hierüber mit Hülfe eines ausgezeichneten Photometers von W. Sugg in London einige Untersuchungen anzustellen. Die ersten Versuche wurden mit einem Fledermausbrenner von 160 l stündlichem Gasverbrauch bei 8,3 mm Druck angestellt. Das Mittel aus 10 Beobachtungen ergab, dass die Leuchtkraft der flachen Seite 11,38 und der schmalen Seite 10,04 Kerzen betrug; nach Correction für Barometer und Thermometer berechnet sich die wirkliche Leuchtkraft für Normalverbrauch von Gas und Kerze auf 11,81 bez. 10,18 Kerzen. Es wurden englische Wallrathkerzen benutzt mit einem Normalverbrauche von 12 Grains oder 7,75 g. Für eine Flamme von 100 l stündlichem Gasverbrauche war die wirkliche Leuchtkraft an der flachen Seite 9,03 und an der schmalen Seite 7,42 Kerzen bei einem Gasdrucke von 4 mm. In beiden Fällen ist der Unterschied 1,5 Kerzen oder 17—18 p. c.

Diese Untersuchung hat Vf. noch öfters für grosse und kleine Flammen wiederholt; immer war eine Differenz deutlich wahrnehmbar. Die Flamme ist demnach nicht durchscheinend und ein Fledermausbrenner giebt auf seiner flachen Seite das meiste Licht. Aus gleichem Grunde wird man auch von einem Argandbrenner nicht die ganze Leuchtkraft bekommen. Für eine gute Strassenbeleuchtung müssen deshalb die Schlitze der Brenner und die Richtung der Strasse senkrecht aufeinander stehen. (Pol. J. 229. 449.)

Th. Garside, *Ausbessern von Platingefässen*. Um eine Platinschale, welche an der Seite nahe über dem Boden ein kleines Loch hatte, auszubessern, verfuhr Vf. folgendermaassen. Er fertigte sich einen Gypsabguss von der Schale, welcher ihm als Amboss diente, schnitt ein Stückchen ziemlich dünnes Platinblech von etwa 3 mm Durchmesser zu und rieb dieses und den durchlöcherten Theil der Schale mit Seesand völlig rein und blank. Nachdem er die Gypsform und die Schale in aufrechter Stellung befestigt, legte er das Platinblech auf das Loch und richtete die Flamme eines Standlöthrohres auf die verletzte Stelle. Ein Scheerchen diente ihm als Hammer; durch leises Klopfen mit demselben gelang es ihm, den „Flicken" vollkommen aufzuschweissen, so dass man denselben bei oberflächlicher Betrachtung kaum bemerkte. Vf. konnte die Schale wieder zu den verschiedensten Zwecken benutzen; die Schweissung hielt sich gut. Die Gypsform zersprang, obschon sie vollkommen trocken war, bei der obigen Operation nach allen Richtungen hin, behielt aber dennoch soviel Zusammenhang, dass die Schweissung vollendet werden konnte. Platindrähte lassen sich in dieser Weise sehr leicht zusammenschweissen. (Chem. N. 38. 65; Chem.-Ztg. 2. 371.)

Ueber das relative Volumen der Atome,

von

Fr. Wächter.

(Schluss.)

Ganz abgesehen von der Frage der Umwandelbarkeit der chemischen Elemente bietet jedoch diese obige Annahme so viele anderweitige Vortheile, dass es aus Zweckmässigkeitsgründen geboten erscheint, dieselbe einer weiteren Betrachtung zu würdigen.

Ich glaube die Ansicht aussprechen zu dürfen: Ebenso wie die Avogadro'sche Hypothese nicht bewiesen, aber unentbehrlich und zweckentsprechend ist, ebenso ist die Gmelin'sche Atomvolumtheorie gegenwärtig noch nicht bewiesen, aber sie ist bereits gegenwärtig zu einem Bedürfnisse geworden.

Um diese Ansicht zu begründen und die früher betonte Tragweite und Bedeutung der Gmelin'schen Atomvolumtheorie zu beweisen, will ich in gedrängter Kürze auf einige Consequenzen derselben hinweisen.

I.

Die Annahme: Das Volumen der chemischen Element-Atome ist proportional dem Atomgewichte, lässt sich auf zweierlei Art auffassen.

Man könnte sich einerseits vorstellen, das Natriumatom wäre aus einem einzigen Stück Materie geformt, dessen Cubikinhalt 23 Mal so gross sei, als der Cubikinhalt eines Wasserstoffatomes. Andererseits ist auch die Vorstellung möglich, das Natriumatom bestünde aus 23 von einander getrennten gleich grossen u. gleich schweren Theilen, deren jeder die Grösse und das Gewicht eines Wasserstoffatomes habe. Diese Ansicht hat auch Chr. Wiener (Die Grundzüge der Weltordnung S. 42) bereits ausgesprochen.

Diese letztere Vorstellung entspricht nicht nur viel besser unseren theoretischen Begriffen, sondern es deuten auch bestimmte Gründe darauf hin. Es erscheint daher, wie wir sehen werden, angezeigt, bei dieser letzteren Auffassung zu verharren.

Besteht also ein sogen. „chemisches Atom" des Wasserstoffes aus x Theilen, so enthält ein Natriumatom $23.x$ Theile, ein Eisenatom $56.x$ Theile, ein Molekül Wasser $9.x$ Theile etc.

Als erste Consequenz der Gmelin'schen Annahme bezüglich des Atomvolumens ergiebt sich demnach der Satz:

„Die Atome der chemischen Elemente sind nicht als untheilbare Stoffpartikel anzusehen, sondern vielmehr als Complexe aus einer bestimmten Zahl von materiellen Raumelementen, welche Zahl durch das Atomgewicht angegeben wird."

Diese sogen. „chemischen Atome" im Sinne Dalton's sind daher keine „Atome" gemäss der Bedeutung dieses Wortes, sondern Moleküle. Sie sind nicht untheilbar, sondern theilbar.

Dem Bedürfnisse einer klaren exacten Ausdrucksweise würde es daher wohl entsprechen, den Dalton'schen Atomen einen anderen Namen zu geben, sie etwa „Elementar-Moleküle" zu nennen, zum Unterschiede von den „Molekülen" schlechtweg; ebenso „Elementargewichte" statt „Atomgewichte".

Die Constitution der Materie stellt sich demnach als eine dreifache dar:

1. Moleküle, die kleinsten Theilchen einer chemischen Verbindung;
2. Elementar-Moleküle, die kleinsten Theilchen eines chemischen Elementes;
3. Atome, die kleinsten Theilchen der Materie überhaupt.

Diese Bezeichnungen sind in dem nachfolgenden Abschnitte beibehalten.

Es erscheint somit nach allem Vorausgegangenen nicht zulässig, in den Molekülen der meisten chemischen Elemente gleich viele Atome vorauszusetzen (beispielsweise zwei), wie die moderne Chemie dies thut; es wäre im Gegentheile nur bei einem einzigen Stoffe möglich, blos zwei Atome im Moleküle anzunehmen, nämlich beim Wasserstoffe. Dieser Umstand ist aber meines Erachtens für die Erklärung vieler chemischer und physikalischer Vorgänge von Bedeutung.

II.

Es haben bekanntlich schon zahlreiche Forscher* darauf hingewiesen, dass die Eigenschaften der Elemente in Beziehung stehen zu ihrem Atom = Elementargewichte, welcher Thatsache man den Namen eines periodischen Gesetzes beilegte.

Soweit mir die Literatur bekannt, wurde aber noch keine Erklärung dieser Erscheinungen gegeben. Schon J. v. Liebig (Chem. Gazz. 1852. 380; Ann. Chem. Pharm. 85. 236) machte darauf aufmerksam, dass die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den Eigenschaften der Elemente nur etwas Factisches, aber nichts theoretisch Begründetes sind. Ebenso sagt H. E. Roscoe in seinem Lehrbuche der Chemie (Deutsch bearbeitet von C. Schorlemmer 1871. S. 242): „die hier dargelegten Regelmässigkeiten können kaum ein Spiel des Zufalles sein, aber eine Erklärung dafür ist bis jetzt nicht gefunden worden".

Mendelejeff (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 162), der wohl die eingehendste Arbeit über diesen Gegenstand geliefert hat, spricht sich folgendermaassen aus: „Ich werde weder hier noch weiters Hypothesen zur Erklärung des Wesens des periodischen Gesetzes aufstellen; denn erstens ist das Gesetz an und für sich ein viel zu einfaches; zweitens ist dieser neue Gegenstand zu wenig in seinen einzelnen Theilen ausgearbeitet, als dass man eine Hypothese aufstellen könnte; der wichtigste Grund ist der dritte, nämlich, dass man das periodische Gesetz nicht mit der Atomenlehre in Einklang bringen kann, ohne die am genauesten beobachteten Grössen der Atomgewichte zu verkehren".

Baron N. Dellingshausen (Grundzüge einer Vibrationstheorie der Natur, Reval 1872. 204) bezeichnet schliesslich diese Verhältnisse als „unerklärlich" für die Atomtheorie.

Ich glaube jedoch, dass mit Hülfe der oben ausgesprochenen Gmelin'schen Annahme bezüglich des Atomvolumens, gerade mit Zugrundelegung der Atomtheorie, auf einfache Weise erklärt werden kann: warum die Eigenschaften der chemischen Elemente in Beziehung stehen zu ihrem Atomgewichte.

Es ist zu dem Zwecke nicht nöthig, irgend eine neue Hypothese aufzustellen, sondern man braucht blos die von der Chemie, namentlich der organischen Chemie, gewonnenen Ergebnisse auch auf die chemischen Elemente anzuwenden.

Die Chemie erklärte früher allgemein die Stoffverschiedenheit zweier Körper, durch die inhärente Stoffverschiedenheit der Elemente, aus welchen sie bestehen, z. B. Wasser, Zinnober und Jodkalium unterscheiden sich deshalb chemisch u. physikalisch von einander, so sagte die frühere Chemie, weil diese Substanzen aus wesentlich verschiedenen Grundstoffen zusammengesetzt sind; d. h. aus Stoffen, welchen

---

*Man sehe die Arbeiten von H. Döbereiner, Pogg. 15. 301; — L. Gmelin, Handbuch 4. Aufl. S. 52; — M. Pettenkofer, J. Dumas, P. Kremers, J. P. Cooke, Low, W. Odling, Lenssen, Mercer, M. C. Lea, J. A. R. Newlands in den Jahresber. der Chemie 1851—1865. Ferner die Arbeiten: Mendelejeff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 133; Lothar Meyer, ebend. Suppl. 7. 254 und Moderne Theorie d. Chemie 1872. 292. — Max Zängerle, deutsch.-chem. Ges. Berl. 1874. 571, H. Baumhauer, „Ueber die Natur der chem. Elemente etc.", Braunschweig 1870. — N. Dellingshausen, Vibrationstheorie, Reval 1872. 203 u. f. — Gorup-Besanez Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. 414. — Fr. Wächter, deutsch-chem. Ges. Berl. 1878. 11.

von Ewigkeit her bestimmte Eigenschaften unveräusserlich und unübertragbar, also „inhärent" inne wohnen.*

Diese Erklärungsweise lässt sich jedoch in sehr vielen Fällen nicht anwenden. Z. B. die 5 Verbindungen: Stickoxydul, Stickoxyd, untersalpetrige, Untersalpeter- und Salpetersäure zeigen ebenfalls verschiedenes chemisches und verschiedenes physikalisches Verhalten. Die Stoffverschiedenheit ihrer Bestandtheile, selbst in dem Falle, dass die chemischen Elemente eine inhärente Qualität besitzen, kann diese Verschiedenheiten nicht bedingen, da alle fünf Verbindungen aus den beiden nämlichen Elementen zusammengesetzt sind.

Die Chemie hat sich daher veranlasst gefunden, die Thatsache zu constatiren, dass die Verschiedenheit dieser Substanzen hervorgerufen werden müsse durch die verschiedene Zahl von Atomen, welche in einem Moleküle enthalten sind.

Dasselbe gilt noch für eine grosse Reihe anderer Verbindungen, z. B. die Oxyde des Schwefels, Phosphors, Chlors, Mangans, Chroms etc.; für die vielen Kohlenwasserstoffe, die Alkohole, für die organischen Säuren, für die Aldehyde und Ketone etc.

Am sichersten lässt sich schliesslich am Sauerstoffe (O_2) u. Ozon (O_3) erkennen, dass die Eigenschaften aller Körper, sogar der chemischen Elemente, abhängen von der Zahl der Atome in dem Molekül.

Andererseits ist durch die Eingangs dieses Abschnittes citirten Arbeiten nachgewiesen, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der chemischen Elemente abhängen von dem Atom = Elementargewichte.

Das Atom = Elementargewicht bezeichnet aber nach obigem Abschnitte I nichts Anderes als die Zahl der Atome, welche in einem Elementarmolekül des betreffenden Elementes enthalten sind.

Es erklärt sich demnach also sehr einfach, warum die Eigenschaften der Elemente in Beziehung stehen zu ihrem Atomgewichte, weil nämlich dasselbe für sie gilt wie für die chemischen Verbindungen, dass die Zahl der Atome in dem Molekül maassgebend ist für die Eigenschaften des betreffenden Elementes.

In meiner bereits citirten Arbeit (Deutsch. chem. Ges. Berlin 1878. S. 11) habe ich darauf hingewiesen, dass das Elementargewicht nicht der einzige Factor ist, von welchem die Eigenschaften der Elemente abhängen, sondern dass die Valenz eine ebenso wichtige Rolle dabei spielt.

Elemente, deren Elementargewichte sehr geringe Differenzen zeigen, wie z. B. Chlor = 35,5, Schwefel = 32, Phosphor = 31 (oder $Br^{I} = 80$, $Sc^{II} = 79{,}4$, $As^{III} = 75$ etc.) und welche verschiedene Valenz haben, besitzen sehr verschiedenartige Eigenschaften.

Diese Erscheinung ist auch an chemischen Verbindungen beobachtet worden. Z. B. Aethan = 30, Aethylen = 28, Acetylen = 26 (oder Pentan = 72, Amylen = 70, Diallyl = 68 etc.) zeigen ebenfalls geringe Differenzen ihrer Moleculargewichte und haben dennoch sehr verschiedenartiges Verhalten.

Es liegt daher sehr nahe, die Ursache der Verschiedenheit dieser Elemente in demselben Grunde zu suchen, wie bei den genannten Verbindungen. Man müsste sich demnach vorstellen, die 35,5 (oder x.35,5) Atome eines Elementarmoleküles

---

*Du Bois-Reymond sagt: „Die Eigenschaften (eines Eisentheilchens) sind von Ewigkeit, sie sind unveräusserlich, unübertragbar". Aehnlich Moleschott: „Dem Stickstoffe, Kohlenstoffe, Wasserstoffe und Sauerstoffe, dem Schwefel und Phosphor wohnen ihre Eigenschaften von Ewigkeit bei".

Ebenso sagt auch Czolbe: „Der Kohlenstoff, welcher uns im Spathkrystalle, in der Holzfaser oder dem Muskel entgegentritt, kann nach der Zerstörung jener Körper in anderer Gruppirung eine verschiedene Gestalt annehmen, aber als Grundstoff kann er niemals geändert, niemals vernichtet werden". Diese Stellen sind entnommen aus L. Büchner, Kraft und Stoff, 12. Aufl. S. 1 und 11.

Chlor wären nur um ein einziges Centrum gelagert, würden also nur eine einzige Gruppe bilden, die 32 Atome im Elementarmolekül des Schwefels wären dagegen in zwei gesonderte Gruppen getheilt; die 31 Atome des Phosphors in drei Gruppen, die 28 Atome des Siliciums endlich in vier Gruppen.

Da nun diese Atomgruppen sowohl aufeinander, als auch auf andere Atomgruppen anziehend oder bindend einwirken, so wäre es hiermit erklärlich, einerseits warum die Affinität der chemischen Elemente mit steigender Valenz geringer wird, andererseits warum das Chlor nur eine Atomgruppe (nur ein Elementar-Molekül) Wasserstoff zu binden vermag; der Schwefel dagegen zwei Wasserstoffe, der Phosphor drei Wasserstoffe, das Silicium endlich vier Wasserstoffe. Jede Atomgruppe könnte demnach nur eine andere Atomgruppe binden.

Das Wesen der Valenz würde demnach in der Art der Gruppirung der Atome innerhalb des Moleküls oder Elementar-Moleküls bestehen, welche Erklärungsweise mir übereinstimmend scheint mit den bei organischen Verbindungen gefundenen Resultaten.

Es giebt schliesslich Elemente, welche bei gleichem Elementargewichte und gleicher Valenz dennoch verschiedene Eigenschaften besitzen, z. B. Nickel und Kobalt, Cer und Lanthan, Ruthenium und Rhodium.

Dasselbe findet bei chemischen Verbindungen statt. Z. B. Stärkemehl, Glykogen, Gummi, Inulin, Cellulose und Tunicin, sowie überhaupt alle isomeren Verbindungen unterscheiden sich ebenfalls sowohl chemisch als physikalisch, trotzdem sie aus den nämlichen Elementen und in den nämlichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, also gleich viele gleichartige Atome in einem Molekül enthalten.

Man hat die Ursache ihrer Verschiedenheit durch die verschiedenartige Aneinanderlagerung der Atome, die verschiedenartige „Constitution" erklärt. Dasselbe dürfte auch für die chemischen Elemente gelten.

Als eine zweite Consequenz der Gmelin'schen Atomvolumtheorie kann demnach der Satz bezeichnet werden:

„Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente werden bedingt durch das Atomgewicht und die Valenz, d. h. durch die Anzahl und Gruppirung der Atome innerhalb des Moleküls (Elementarmoleküls), wie dies für die chemischen Verbindungen schon lange als Thatsache anerkannt ist".

Es erscheint demnach nicht nöthig, den chemischen Elementen eine inhärente, von Ewigkeit innewohnende Qualität zuzuschreiben. Man sieht sich im Gegentheile genöthigt, anzunehmen, dass die einzelnen Atome an sich, alle gleich gross, gleich schwer u. qualitativ identisch sein müssen, d. h. dass es nur eine Art der Materie giebt.

Diese seit mehr denn zweitausend Jahren discutirte Frage nach der Einheit der Materie findet ihren endgültigen Abschluss, sobald die Zerlegbarkeit auch nur eines einzigen der gegenwärtig bekannten chemischen Elemente constatirt ist. Gleichzeitig ist dann damit, wie schon gesagt, ausser Zweifel gestellt, dass das Volumen der sog. Dalton'schen Atome oder Elementarmoleküle proportional dem Atomgewichte ist.

Ob man die oben erwähnten Beobachtungen Norman Lockyer's bereits als einen endgültigen Beweis für die Zerlegbarkeit der Elemente ansehen kann, steht allerdings dahin; doch ist wohl die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, auch mit Hülfe der bereits gegenwärtig zu Gebote stehenden Mittel eine sichere Aufklärung darüber zu erhalten und sogar die chemischen Elemente, wenigstens einzelne derselben, künstlich zerlegen zu können.

Als Resultat vorliegender Abhandlung möchte ich daher nochmals hervorheben, dass man am füglichsten alle Atome (Atom = im Sinne obiger Definition auf S. 667) als gleich gross, gleich schwer und qualitativ identisch anzusehen hat, wie dies seiner Zeit schon Demokritos, der griechische Philosoph des Alterthums, gelehrt hat.

Wenn daher Alex. Naumann (Grundriss der Thermochemie, Braunschw. 1869.

S. 12) sagt: „Es sind also demokritische und chemische Atomtheorie so grundverschieden, wie atomistische Lehren es überhaupt nur sein können", so muss ich dies, von dem dargelegten Standpunkte aus, in Abrede stellen, und sie im Gegentheile als identisch bezeichnen.

Damit ist aber auch jene Reduction gewonnen, welche G. Karsten (Allgem. Encyklopädie der Physik, Leipzig 1869. S. 315) als ein Bedürfniss der chemisch-physikalischen Atomtheorie mit folgenden Worten bezeichnet:

„Wie die Art der Theilung, so ist auch der Begriff der Atome in jeder Erfahrungswissenschaft verschieden, so dass eine Reduction dieser Vorstellungen nothwendig sein würde, um zu einem allgemeinen und mit sich selbst übereinstimmenden Begriffe von einem Atome zu gelangen." (Wien. Sitzungsb. 77. 2. Abth. Maiheft 1878; vom Verf. als Separatabdruck mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das von Gibbs empfohlene Verfahren zur Darstellung von Stickgas, von R. Böttger. Zur Ausführung dieser vor Kurzem (1877. 654) empfohlenen Methode soll man nach Böttger mit Vortheil folgendermaassen verfahren. Man füllt ein gläsernes Kochkölbchen bis ca. zur Hälfte mit 90 ccm Wasser, fügt dazu in folgender Reihenfolge 10 g fein gepulvertes doppelt chromsaures Kali, 10 g salpetersaures Ammoniak und hierauf 10 g salpetrigs. Natron, verschliesst das Kölbchen mit einem im Centrum durchbohrten u. mit einem Gasleitungsrohre versehenen Kautschukpfropfen und erwärmt schwach. Man erhält auf diese Weise unter gelindem Aufbrausen des Kolbeninhaltes das reinste Stickgas so leicht wie die Bereitung der Kohlensäure. Das doppelt chromsaure Kali hat bei diesem Verfahren den doppelten Zweck, als Säure zu wirken und das sich etwa entwickelnde Stickoxydgas sogleich in Salpetersäure zu verwandeln. Hierbei ist indess zu bemerken, dass Knapp schon früher (1870. 391) ein gleiches Verfahren durch Erhitzen einer concentrirten Lösung von Salmiak und salpetrigsaurem Natron empfohlen hat. (Jahresber. d. phys. V. zu Frankf. a. M. 1876/77. 24.)

Technische Notizen.

Verfahren zur Reduction geschmolzener Eisenerze in der Bessemerbirne, von R. M. Daelen. D. P. (Ber. Chem. Ges. 11. 1388.)

Fabrication von Aluminiumsulphat, von Al. Aug. Croll. (E. P.) Verbesserungen am Ofen etc. (Ber. Chem. Ges. 11. 1387.)

Behandlung von Kupfererzen, von J. Mason. Engl Pat. (Ber. Chem. Ges. 11. 1388.)

Behandlung silberhaltiger Erze, von F. M. Lyte. E. Pat. (Ber. Chem. Ges. 11. 1389.)

Ueber die Kohlen- und Eisenproduction der Erde, nach Joh. Pechar. In dem soeben erschienenen Buche „Kohle und Eisen in allen Ländern der Erde" (Berlin 1878) giebt Vf. eine übersichtliche Zusammenstellung über die Production, Verarbeitung, Umlauf und Verbrauch von Kohle und Eisen für sämmtliche Länder beider Hemisphären.

Ueber die Jahre 1866 und 1872 sind für Kohle bereits früher (1875. 30) Notizen gegeben, welche in der folgenden Tabelle hier zum Theil ihre Wiederholung finden.

Länder	Kohlenproduction				Zunahme Proc.
	im J.	t	im J.	t	
Grossbritannien	1866	103,069,804	1876	135,611,788	31,57
Deutschland	„	28,162,805	1877	48,296,367	71,48
Frankreich	„	12,234,455	„	16,889,201	38,04
Belgien	„	12,774,662	1876	14,329,578	12,17
Oesterreich-Ungarn	„	4,893,933	„	13,362,586	175,08
Russland	„	271,533	1875	1,709,269	529,49
Spanien	„	432,664	1876	706,814	63,36
Italien	„	70,700	1875	102,140	45,91
Schweden	„	36,467	1876	92,352	153,25
Uebrige Länder Europas	—	?	—	80,000	?
Vereinigte Staaten	1866	21,856,844	1875	48,273,447	120,85
Canada	„	558,519	1876	709,646	27,06
Uebrige Länder Amerikas	—	?	—	400,000	?
Asien	—	?	—	4,120,000	?
Afrika	—	?	—	100,000	?
Australien	1866	774,000	1876	1,380,000	78,29
Summe	—	185,135,686	—	286,163,188	—

Länder	Roheisenproduction				Zunahme Proc.
	im J.	t	im J.	t	
Grossbritannien	1866	4,596,279	1876	6,660,893	44,92
Deutschland	„	1,000,492	„	1,614,687	61,38
Frankreich	„	1,260,348	1877	1,453,112	15,30
Belgien	„	482,404	1876	490,508	1,68
Russland	„	314,850	1875	426,896	35,59
Oesterreich-Ungarn	„	284,638	1876	400,426	40,68
Schweden	„	230,670	„	351,718	52,48
Luxemburg	„	46,460	„	231,658	398,62
Spanien	„	39,254	1873	42,825	8,92
Italien	„	22,200	1875	20,278	—
Uebrige Länder Europas	—	?	1876	60,000	?
Vereinigte Staaten	1866	1,225,031	1877	2,351,618	91,96
Uebrige Länder Amerikas	—	?	—	115,000	?
Asien	—	?	—	60,000	?
Afrika	—	?	—	30,000	?
Australien	—	?	—	15,000	?
Summe	—	9,502,626	—	14,324,619	—

(Polyt. Journ. **229.** 192.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 43. **Chemisches** 23. October 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg., der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Dissociation der Oxyde aus der Platingruppe, von H. Sainte-Claire Deville und H. Debray. — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Winkelmann, Ueber die *Abweichung einiger Gase vom Boyle'schen Gesetze bei* 0° und 100°. (Wiedem. Ann. [N. F.] 5. 92.)

W. Beetz, Ueber die *Elektricitätserregung beim Contact fester und gasförmiger Körper.* (Wiedem. Ann. [N. F.] 5. 1.)

E. Dorn, Ueber die *galvanischen Ströme, welche beim Strömen von Flüssigkeiten durch Röhren erzeugt werden.* (Wiedem. Ann. [N. F.] 5. 20.)

H. Fritsch, Ueber die *Erregung der Elektricität durch Druck u. Reibung.* (Wiedem. Ann. [N. F.] 5. 145.)

E. Wiedemann, Ueber die *Beziehung zwischen Refractionsäquivalent und Wellänge.* (Wiedem. Ann. [N. F.] 5. 142.)

J. Moser, Bemerkung zu der Abhandlung von H. W. Vogel: Ueber die *Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes.* (Ber. Chem. Ges. 11. 1416.)

3. Anorganische Chemie.

Em. Schöne, Experimentaluntersuchungen über das *Wasserstoffsuperoxyd.* II. Ueber das *Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu den Alkalien.* Nach einer historischen Einleitung beschreibt Vf. die Bereitung und Reinigung der zu den Versuchen verwandten Materialien und die Analyse der erhaltenen Verbindungen. Hieran schliesst sich die *Darstellung von krystallisirtem Natriumsuperoxydhydrat* aus Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhydrat. Dieselbe gelingt durch Abdampfen einer gemischten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (mit 3—4 p. c. H_2O_2) u. Natronhydrat (10 p. c. NaHO) im Vacuum oder durch Versetzen der gemischten Lösung mit dem anderthalb- bis zweifachen Volum absoluten Alkohols. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $Na_2O_2 + 8H_2O$. Letztere Darstellung ist sehr bequem, führt schnell zum Ziele und giebt ein völlig reines Product. Obige Verbindung stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der von Vernon Harcourt (1863. 67) beschriebenen überein. Verf. hat übrigens schon im J. 1875 über diese Versuche in einer russischen Abhandlung berichtet. Er fügt jetzt noch Folgendes hinzu. Die Krystalle schmelzen bei raschem Erhitzen im Glasröhrchen und entlassen unter Aufschäumen Sauerstoff. Der Rückstand ist Natriumhydrat. Beim Aufbewahren zerfliessen sie zuerst u. zersetzen sich allmälig unter Sauerstoffentwickelung. Die völlige Zersetzung beansprucht etwa 3 Monate. Das Zerfliessen ist dadurch bedingt, dass sich zuerst eine Verbindung $2NaOH + 7H_2O$ bildet, welche breiig ist. In absolutem Alkohol scheinen sich die Krystalle besser zu conserviren. Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxydes zu Wasser haben andere Chemiker (Schönbein, Weltzien, Otto) die Ansicht ausgesprochen, dass die Verbindung in wässeriger Lösung nicht existiren könne, sondern sich sofort und vollständig in Natriumhydrat und Wasserstoffsuperoxyd zerlege. Dem widerspricht der Umstand, dass sich Lösungen von Natriumhydrat und Wasserstoffsuperoxyd beim Mischen erhitzen. Vf. zieht aus seinen

Länder	Kohlenproduction			
	im J.	t	im J.	t
Grossbritannien	1866	103,069,804	1876	135,6[illegible]
Deutschland	„	28,162,805	1877	48,[illegible]
Frankreich	„	12,234,455	„	16
Belgien	„	12,774,662	1876	1
Oesterreich-Ungarn	„	4,893,933	„	
Russland	„	271,533	1875	
Spanien	„	432,664	1876	
Italien	„	70,700	187[illegible]	
Schweden	„	36,467	18[illegible]	
Uebrige Länder Europas	—	?		
Vereinigte Staaten	1866	21,856,844		
Canada	„	558,519		
Uebrige Länder Amerikas	—	?		
Asien	—	?		
Afrika	—	?		
Australien	1866			
Summe	—	18[illegible]		

Länder	im
Grossbritannien	
Deutschland	
Frankreich	
Belgien	
Russland	
Oesterreich-Ungarn	
Schweden	
Luxemburg	
Spanien	
Italien	
Uebrige Länder Europas	
Vereinigte Staaten	
Uebrige Länder Amerikas	
Asien	
Afrika	
Australien	

...nsalz
... freiwillige
...iese Zersetzung
... Substanz begleitet.
...uckt werden:
...$_2\Theta$).
...eren Phasen vollzieht. Zuerst
...n besteht, dass die beiden Mole-
...t Kaliumdioxyd verbunden angesehen
... zur Oxydation des Kaliumdioxyds zu

$$= K_2\Theta_4 + 2H_2\Theta \qquad (a).$$

...t aber sofort in der von Vernon Harcourt constatirten
...letzteres in Sauerstoff und Dioxyd zerlegend:

$$\ldots 2H_2\Theta) = K_2\Theta_2 (+ 2H_2\Theta) + \Theta_2 \qquad (b).$$

..., zumal bei der höheren Temperatur, die die Masse in Folge
... chemischen Processe annimmt, nicht unverändert, sondern
...nd Monoxyd; letzteres aber verbindet sich mit dem Wasser zu

$$\ldots(K_2\Theta_2 + 2H_2\Theta) = K_2\Theta_4 + 4(K\Theta H + H_2\Theta) \qquad (c).$$

(Polyt. Journ. 229.

...umtetroxyd in dem Endproducte der freiwilligen Zersetzung wird be-
...ne gelbe Farbe; β. durch den Umstand, dass sich beim Lösen in Wasser
...ckelt, dessen Menge das Doppelte derjenigen beträgt, welche in dem in
...enden Kaliumdioxyd als mit Kaliummonoxyd verbunden betrachtet werden
...langsamen Zerfliessen des Zersetzungsproductes an feuchter Luft tritt voll-
...ion zu Kaliumhydrat ein. Man kann dies folgendermaassen erklären:
...ersetzt sich das Tetroxyd unter dem Einflusse des aus der Luft angezogenen
...gewöhnlich:

$$K_2\Theta_4 = K_2\Theta_2 + \Theta_2 \qquad (d).$$

Verla...

das gebildete Kaliumdioxyd in der entstehenden höchst concentrirten Lö-

$$3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O) \quad (e).$$

andene Tetroxyd zersetzt sich unter dem Einflusse neu angezogenen Gleichung (d), das dabei wieder gebildete Dioxyd nach (e) und so roxyd zu Monoxyd reducirt ist. — Bei höherer Temperatur, zwi- weise um 220° C., erleidet das gelbe Zersetzungsproduct K_2O_4 + trockenen Atmosphäre unter Entfärbung eine vollständige

it mitgetheilten Thatsachen giebt Vf. schliesslich eine Er- *des Wasserstoffsuperoxydes durch kaustische Alkalien.* ICH und BERZELIUS meinen, blos durch die Gegenwart hat den Versuch gemacht (Ann. Chem. 138. 152), onen zu erklären. Er sagt: „Bei der Einwirkung te der Alkalien entstehen wohl auch zunächst ffentwickelung in Metallhydrat und Wasser Wasser sich zu Metallhydrat und Sauerstoff Wasserstoffperoxyd entstehen:

$$\text{ + } 2H_2O$$

Wasserstoffperoxyd beruht die

die, wenn auch ephemere, bisher von Niemandem xyde der Alkalimetalle e Mengen von Wasser- (a. a. O.) festgestellte , wenigstens in dem Sinne, dern sich lösen, ohne oder fast welche man erhält durch Lösen der n der Lösungen äquivalenter Mengen n allerdings allmälig Sauerstoff und ent- ese Zersetzung vollzieht sich, wie Vf.'s Ver- fordert ziemlich lange Zeit. Da sich bei der n alkalischen Lösungen der Process ausschliesslich t man nicht im Stande, die Phasen desselben mit der ei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch Ba- se Bariumhydrat) möglich war, wo die intermediären Zer- d in der Flüssigkeit in unlöslichem Zustande vorhanden sind, chung gesammelt werden können. Aus diesem Grunde haftet der mehr Hypothetisches an als derjenigen, welche Verf. in seiner ersten 4) für die „Katalyse" des Wasserstoffsuperoxydes durch Baryt ge-

n zu einer grossen Menge Wasserstoffsuperoxyd verhältnissmässig wenig Al- ger als $^1/_2$ Aeq.), so ist die Gelegenheit zu folgender Reaction gegeben:

$$2ROH + 3H_2O_2 = R_2H_4O_6 + 2H_2O \quad (a).$$

Ueberschuss des Wasserstoffsuperoxydes bleibt zunächst frei innerhalb der Lösung. Die entstandene Verbindung $R_2H_4O_6$ erleidet weiterhin in der Lösung wohl dieselben Zersetzungen, welche für die trockene Verbindung (wenigstens für die Kaliumverbindung, vgl. S. 674) theils durch den directen Versuch festgestellt, theils auf Grund bekannter Thatsachen angenommen sind. Zuerst nämlich tritt wohl eine Reaction im Sinne folgender Gleichung ein:

$$R_2H_4O_6 = R_2O_4 + 2H_2O \quad (b).$$

Das Tetroxyd wird aber, zumal hier in wässeriger Lösung, sofort reducirt:

$$R_2O_4 = R_2O_2 + O_2 \quad (c).$$

Der Sauerstoff entwickelt sich, das entstandene Metalldioxyd tritt aber von Neuem in Verbindung mit einem entsprechenden Theile des in der Lösung in freiem Zustande vorhandenen Wasserstoffsuperoxydes:

$$R_2O_2 + 2H_2O_2 = R_2H_4O_6 \quad (d).$$

Die regenerirte Verbindung $R_2H_4O_6$ erleidet von Neuem eine Zersetzung nach (b), das dabei entstehende Tetroxyd eine Reduction nach (c), das resultirende Dioxyd verbindet sich nach (d) wiederum mit freiem Wasserstoffsuperoxyde und so fort, bis endlich das letztere vollständig verschwunden ist.

Aus diesem Kreislaufe von Bildungen und Zersetzungen bleibt schliesslich nach (c) Metalldioxyd zurück; allein auch dieses entgeht nicht der Zersetzung. Man kann dieselbe

in zweierlei Weise erklären: entweder vollzieht sich in der Lösung dieselbe Zersetzung, welche für Kaliumdioxyd constatirt ist, wenn seine Lösung im Vacuum zur Trockne gebracht wird, d. i. nach der Gleichung:

$$3R_2O_2 + 2H_2O = R_2O_4 + 4ROH, \qquad (e),$$

das Tetroxyd wird sogleich reducirt nach (c), das regenerirte Dioxyd erleidet mit Wasser von Neuem die Zersetzung (e) und so fort, bis alles Dioxyd zu Monoxyd reducirt ist; oder ein je nach der Masse des Wassers grösserer oder geringerer Theil des Dioxyds zersetzt sich zunächst mit Wasser in Metallhydrat und $R_2H_4O_6$:

$$3R_2O_2 + 4H_2O = R_2H_4O_6 + 4ROH, \qquad (f),$$

die Verbindung $R_2H_4O_6$ zerlegt sich weiter nach (b), das dann nach (c) sich bildende Dioxyd addirt sich zu dem der Zersetzung nach (f) entgangenen, von diesem Dioxyd wird ein neuer, wiederum von der relativen Menge Wasser abhängiger Antheil nach (f) zerlegt und so fort, bis schliesslich auch hier nur Metallhydrat in der Flüssigkeit verbleibt.

Nach dieser Erklärung ist also die „Katalyse" des Wasserstoffsuperoxydes in alkalischen Lösungen im Wesentlichen bedingt: 1. durch das Vermögen der Alkalien, Verbindungen von der Zusammensetzung $R_2H_4O_6$ oder $R_2O_2.2H_2O_2$ zu bilden; 2. durch die Tendenz des Alkalimetalles, sich innerhalb dieser Verbindung höher, nämlich zu Tetroxyd, zu oxydiren; 3. durch die Reduction des Tetroxydes zu Dioxyd unter dem Einflusse des Wassers.

Dass Kali die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes schneller bewirkt als Natron, kann dadurch erklärt werden, dass beim Kalium die Neigung, Tetroxyd zu bilden, überhaupt grösser ist als beim Natrium, und besonders, dass die Oxydation des Kaliumdioxydes zu Tetroxyd in der Verbindung $K_2H_4O_6$ od. $K_2O_2.2H_2O_2$ bei viel niedrigerer Temperatur eintritt, wie diejenige des Natriumdioxydes in der entsprechenden Verbindung. (Ann. Chem. **193**. 241.)

Alph. Cossa, Ueber das *Fluormagnesium*. Vf. hat ein dem Fluorcalcium entsprechendes Fluormagnesium dargestellt, welches in tetragonalen Prismen krystallisirt u. identisch mit dem Sellait von Struvver ist. Das Salz wird durch Aluminium- und Berylliumsulphat zersetzt. Eine ähnliche Reaction findet nach Friedel zwischen Flussspath u. Aluminiumsulphat statt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 146.)

4. Organische Chemie.

O. Hecht, Ueber die *Oxydationsproducte des β-Hexyljodürs, Hexylenbromürs u. Monobromhexylens aus Mannit*. β-Hexyljodür gab mit Chromsäuremischung ausser Kohlensäure Essigsäure und Buttersäure. Dies steht mit der Formel des Jodürs, $CH_3CHJCH_2CH_2CH_2CH_3$, im Einklange; denn der Angriff des Sauerstoffes u. die Spaltung der Kohlenstoffkette tritt an demjenigen Kohlenstoffatome ein, welches bereits mit dem Radicale J in Verbindung steht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure fand Abspaltung von Jodwasserstoff statt, woraus folgt, dass möglicher Weise die erhaltenen Säuren nicht durch directe Oxydation des Jodürs, sondern durch Oxydation des daraus gebildeten Hexylens entstanden sein können. *Hexylenbromür* gab mit demselben Oxydationsgemische ebenfalls Buttersäure u. Essigsäure, mit verdünnter Schwefelsäure *Hexylenglykol*, welches offenbar nach der Gleichung $C_6H_{12}Br_2 + 2H_2O = C_6H_{12}(OH)_2 + 2HBr$ entstanden ist. Hiernach ist die Vermuthung gerechtfertigt, dass bei der Oxydation des Bromürs zuvor Glykolbildung stattgefunden hat. *Monobromhexylen*, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure behandelt, gab Buttersäure, Essigsäure und Brom; durch Schwefelsäure wurde nur eine ganz unbedeutende Menge HBr abgespalten, so dass die Oxydation in diesem Falle direct gewesen zu sein scheint nach der Gleichung

$$2C_6H_{11}Br + H_2O + 7O = 2C_2H_4O_2 + 2C_4H_8O_2 + Br_2.$$

Dieses Resultat lässt nicht entscheiden, welche von den beiden Formeln

$$CH_3CBrCHCH_2CH_2CH_3 \text{ und } CH_3CHCBrCH_2CH_2CH_3$$

die richtige ist, da beide die nämlichen Oxydationsproducte geben müssen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1420.)

O. u. Fr. Zeidler, Ueber die *Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}*. Die Vff. haben Aethylen, Propylen, Isobutylen und das durch Chlorzink aus Gährungsamylalkohol entstehende, in Schwefelsäure unlösliche Amylen der Oxydation mit Anwendung verschiedener oxydirender Agentien unterzogen und theilen die erhaltenen Resultate mit. (Wien. Anz. 1878. 153.)

F. Becker, Zur *Kenntniss der Undecylensäure*, $C_{11}H_{20}O_2$. Darstellung und Ausbeute derselben aus Ricinusöl, Formel, Bromderivate, Verhalten gegen schmelzendes Kali (Bildung von Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$), Oxydation durch Salpetersäure zu Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1412.)

F. Krafft, Ueber *Undecolsäure*, $C_{11}H_{16}O_2$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Undecylensäurebromid, $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, auf alkoholisches Kali bei höherer Temperatur. Sie schmilzt bei 50,5°, löst sich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser

schwer und kann daraus krystallisirt erhalten werden. Mit Basen giebt sie wohl charakterisirte krystallisationsfähige Salze. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in Heptylsäure (Oenanthylsäure) über und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1414.)

Jungfleisch, *Reciproke Umwandlung der Fumar- und Aepfelsäure und über die Darstellung der inactiven Aepfelsäure.* Aepfelsäure mit Wasser auf 180° im geschlossenen Gefässe erhitzt, verwandelt sich in Fumarsäure. Es bleibt nur eine kleine Menge der ersteren unverändert, wenn die Erhitzung lange genug fortgesetzt wird. Diese Reaction ist so glatt, dass sie mit fast theoretischer Ausbeute die Darstellung farbloser reiner Fumarsäure gestattet. Umgekehrt wird Fumarsäure, wenn man sie in einem geschlossenen Gefässe mit einem grossen Ueberschusse von Wasser bis auf 150° erhitzt, in Aepfelsäure umgewandelt. Die so erhaltene Aepfelsäure ist inactiv und ihr Ammoniaksalz besitzt die von Pasteur angegebene Krystalform. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 147.)

Jul. Züblin, Zur Kenntniss der *Azobenzolacetessigsäure und ihrer Homologen.* So nennt Vf. im Einklange mit V. Meyer die Säure $C_6H_5N_2CH<\begin{matrix}COCH_3\\COOH\end{matrix}$, welche Dieser aus Kaliumacetessigester und salpeters. Diazobenzol dargestellt und ursprünglich Azophenylacetessigsäure genannt hat (S. 100). Er beschreibt eine Reihe Salze, sowie den Aether, ferner das nächste Homologe derselben, die Paraazotoluolacetessigsäure, $C_6H_4CH_3N_2CH<\begin{matrix}COCH_3\\COOH\end{matrix}$, welche durch Einwirkung von salpeters. Paradiazotoluol auf Acetessigester entsteht. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1417.)

F. Musculus und **D. Gruber**, Ein Beitrag *zur Chemie der Stärke.* (Z. f. physiol. Chem. **2**. 177; C.-Bl. 1878. 563.)

U. Gayon, Ueber die *Constitution der inactiven Glykose im Rohrrohzucker und den Melassen.* Seit den Untersuchungen von Müntz, Girard und Laborde, Morin nimmt man an, dass die Glykose in den Colonialrohzuckern und in den Melassen bezüglich des polarisirten Lichtes inactiv ist. Es blieb noch festzustellen, ob dieser reducirende Zucker ein besonderes Product oder ein Gemenge von rechts und links drehender Glykose ist. Dubrunfaut hat vor längerer Zeit die letztere Ansicht ausgesprochen, ohne sie zu beweisen. Die Versuche, welche Vf. hierüber angestellt hat, bringen diesen Beweis bei. Die Bierhefe invertirt bekanntlich den Zucker, ehe sie ihn in Gährung versetzt; deshalb kann man ein Gemenge von Rohrzucker und inactiver Glykose auf seine optischen Eigenschaften nicht durch gewöhnliche Gährung prüfen. Vf. hat aber gezeigt, dass Mucor circinelloides, welcher kein invertirendes Ferment absondert und die Saccharose unverändert lässt, gleichwohl die Zucker, welche die Zusammensetzung der Glykose haben, in Gährung versetzt. Wenn man demnach Zellen dieses Mucor in eine Nährlösung von Rohrzucker und ein Gemenge von Glykose und Lävulose sät, letzteres Gemenge in solchen Verhältnissen, dass die Rotation im Saccharimeter nur von dem Rohrzucker herrührt, so wird man die Rotation progressiv bis zu einem gewissen Werthe abnehmen, dann wieder zunehmen u. schliesslich auf ihren ursprünglichen Werth gelangen sehen. Dies rührt daher, dass bei der Fermantation des Invertzuckers die eigentliche Glykose zuerst und später erst die Lävulose zerstört wird. Auf Grund dieser Thatsache lässt sich die oben aufgeworfene Frage entscheiden, denn wenn man Lösungen von Rohzucker oder Melassen, die reich an inactiver Glykose sind, der Gährung durch Mucor circinelloides unterwirft, so wird, wenn die Rotation während der Gährung constant bleibt, die Glykose inactiv bleiben und kann demnach als besonderes Product betrachtet werden; wenn dagegen die Rotation Anfangs ab- und später zunimmt, so muss sie als ein Gemenge von eigentlicher Glykose und Lävulose erscheinen. Folgendes sind die Resultate mehrerer in dieser Art ausgeführten Versuchsreihen:

I. *Rohrrohzucker.*

1.	Successive Rotationen	83,8	82,2	84,4	85,4
	Reducirender Zucker in Proc.	1,60	0,84	—	—
2.	Successive Rotationen	202,0	198,4	197,4	202,4
	Reducirender Zucker in Proc.	3,11	2,35	1,10	0,35

Um grössere Aenderungen zu erlangen, wiederholte Vf. den Versuch mit einem durch Auswaschen eines Rohzuckers erhaltenen Syrup und erhielt:

Success. Rotationen	167,6	163,2	156,4	153,2	150,0	150,8	151,6	156	160
Red. Zucker in Proc.	6,40	5,76	4,78	3,44	2,58	1,70	1,35	0,78	0,63

II. *Melassen.*

Die Melassen waren: I. von einem Rohzucker aus Martinique, II. von einem solchen aus Nantes, III. von einem desgleichen aus Bordeaux, IV. von Rübenzucker aus Le Havre; (a) bedeutet: successive Rotationen, (b) reducirender Zucker in Procenten.

I.	(a)	108,0	98,0	95,0	118,0	—	—	—
	(b)	4,58	3,44	1,20	0,98	—	—	—
II.	(a)	37,0	32,0	28,0	24,0	23,6	33,0	36,8
	(b)	8,72	7,83	6,08	4,02	3,58	2,0	1,15
III.	(a)	42,4	34,0	40,0	42,8	44,0	—	—
	(b)	5,68	3,13	1,36	1,15	0,88	—	—
IV.	(a)	80,0	74,0	70,0	68,8	76,0	78,0	—
	(b)	6,16	4,90	3,26	2,30	2,08	1,70	—

Man sieht hieraus, dass in allen Fällen, während der reducirende Zucker continuirlich verschwindet, die Rotation Anfangs progressiv abnimmt und dann wieder auf ihren ursprünglichen Werth steigt. Uebrigens verschwindet mehr reducirender Zucker während der ersten Hälfte des Vorganges als während der zweiten. Die inactive Glykose der Rohrzucker und der Melassen lässt sich demnach in ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Zucker spalten. (C. r. **87**. 407.)

Edm. W. Davy, Ueber die *Einwirkung von Chlor auf Nitroprussidsalze.* Man findet meist angegeben, dass Chlor auf Nitroprussidverbindungen nicht einwirkt. Vf. fand indess, dass dies doch der Fall ist, wenn directes Sonnenlicht mitwirkt. Eine wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium wurde in einen mit Chlor gefüllten Ballon gebracht, dem Sonnenlichte ausgesetzt und häufig umgeschüttelt. Bald wurde die rothe Farbe der Lösung dunkler und eine ölige Substanz schied sich auf deren Oberfläche ab. Nach längerer Einwirkung verschwand die rothe Färbung allmälig und machte einer hellgelben Platz, während die Menge des ölförmigen Körpers continuirlich zunahm; endlich wurde auch die gelbe Farbe immer blasser, das Oel sank grösstentheils zu Boden und das Chlor war absorbirt. Eine Untersuchung ergab, dass das Nitroprussidnatrium vollständig zersetzt war. Das Oel war eine Chlorcyanverbindung und in der Flüssigkeit fanden sich Eisenchlorid, Chlornatrium und Salzsäure. Andere Nitroprusside verhielten sich ahalog. (Chem. N. **38**. 105.)

Jos. Herzig, Ueber zwei *neue isomere Cyanursäuren.* Vf. hat durch Einwirkung von Tribromaceton auf Harnstoff und Biuret je nach der Temperatur zwei verschiedene Körper von der Formel $C_3H_3N_3O_3$ erhalten, die sauren Charakter haben, und die er α- und β-Cyanursäure nennt. Die erstere steht der gewöhnlichen Cyanursäure näher, unterscheidet sich aber davon durch die Krystallform, den Krystallwassergehalt, die Löslichkeit in Alkohol und durch die Zusammensetzung des Barytsalzes. Hingegen liefert sie mit PCl_5 Trichlorcyan, giebt ein in conc. Natronlauge unlösliches Natronsalz, beim Erhitzen Cyansäuredämpfe, wie die gewöhnliche Cyanursäure und lässt sich durch Kochen mit SH_2O_4 in letztere überführen. — Die zweite Isomere ist in Alkohol und Wasser viel löslicher als Cyanursäure und α-Cyanursäure, liefert mit PCl_5 kein Trichlorcyan und beim Erhitzen keine Cyansäuredämpfe. Sie giebt ferner kein unlösliches Natronsalz und lässt sich nicht in Cyanursäure überführen. Zur Controle der Formeln wurden eine Anzahl von Verbindungen der neuen Säuren dargestellt und analysirt. (Wien. Anz. 1878. 151.)

Friedel und Crafts, Ueber die *Einwirkung von Metallchloriden auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol.* Chlorzink, Eisenchlorid und auch Kobaltchlorür verhalten sich ganz ähnlich wie Chloraluminium, aber die Reaction ist weniger energisch. Zirkonchlorid dagegen giebt ebenso gute Resultate als Aluminiumchlorid. Die Vff. konnten damit leicht durch Einwirkung auf das oben genannte Gemenge Salzsäure, Diphenylmethanchlorid und andere Chloride erhalten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 146.)

C. Böttinger, *Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol.* In der Wärme entsteht unter Entwickelung von Salzsäure und schwefliger Säure ein Gemenge gechlorter und geschwefelter Körper, vielleicht Benzoldisulphid und ein gechlorter Abkömmling derselben. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1409.)

Portier, Ueber die *Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Butylchlorid und Benzol.* Hierbei entsteht eine zwischen 220 und 230° siedende Flüssigkeit, welche beträchtliche Mengen von *Propylphenylaceton* enthält. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 146.)

K. Zulkowsky, Nachtrag bezüglich des *Corallins* und seiner Bestandtheile. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1426.)

C. Liebermann, Ueber *Dioxybenzophenon aus Rosanilin.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1434.)

R. Nietzki, Ueber *Nitroderivate des Hydrochinons.* Diäthylhydrochinon wird in essigs. Lösung durch rauchende Salpetersäure in ein Gemenge des Di- und Trinitroderivates verwandelt. Durch Anwendung verdünnter Säure einerseits oder von Salpeterschwefelsäure gelingt es leicht, das eine oder andere Product zu erzielen. Wird das Trinitrodiäthylhydrochinon, $C_6H(NO_2)_3.(OC_2H_5)_2$, in geschlossenem Rohre mit alkoholischem Ammoniak auf 110°

bis 120° erhitzt, so entsteht ein in prachtvoll zinnoberrothen Blättchen krystallisirender Körper, welchem die Formel $C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OC_2H_5)(NH_2)$ zu geben ist. Es ist demnach eine Nitro- und eine Aethoxylgruppe je durch eine Amidogruppe ersetzt. Dieser Körper geht durch Kochen mit wässeriger Kalilauge (unter Ammoniakentwickelung) und nachträglichen Zusatz von Säuren in eine Substanz über, welche aus Alkohol in goldgelben violet schimmernden Nadeln krystallisirt: $C_6H_3N_3O_7$, in welcher wahrscheinlich die zwei Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt sind, wonach der Körper als der Monoäthyläther eines Dinitrotrioxybenzols, $C_6H(NO_2)_2HO(OC_2H_5)HO$, anzusehen ist. (Ber. Chem. Ges. 11. 1448.)

H. Claassen, Ueber die *Pentahalogenverbindungen des Resorcins und Orcins*. Für die von Stenhouse als Pentabrom- resp. Pentachlorsubstitutionsproducte des Resorcins und Orcins beschriebenen Verbindungen $C_6HBr_5O_2$, $C_6HCl_5O_2$, $C_7H_3Br_5O_2$ und $C_7H_3Cl_5O_2$ haben später Liebermann und Dittler auf Grund des Zerfallens derselben beim Erhitzen und bei einigen anderen Reactionen die Ansicht aufgestellt, dass diese Verbindungen als Additionsproducte eines Halogenmoleküls zu einem Moleküle eines chinonartigen Körpers (Tribromresochinon, Tribromorcichinon) aufzufassen seien. Vf. hat dies durch directe Synthese beweisen wollen, jedoch ohne Erfolg, dagegen ist es ihm gelungen, bei einer grösseren Anzahl von Reactionen nachzuweisen, dass von den 5 Halogenatomen des Pentabrom- und Pentachlorresorcins sowie des Pentabromorcins sich stets 3 (substituirte) von den übrigen beiden (addirten) verschieden verhalten, was als eine Stütze der Liebermann'schen Ansicht aufzufassen ist. Pentabromresorcin geht beim Erhitzen sowohl mit Ameisensäure als auch mit Aldehyd oder Essigsäureanhydrid in das Tribromderivat über. Im letzteren Falle entsteht Tribromdiacetylresorcin. Ebenso verhält sich das Pentabromorcin, welches mit Ameisensäure Tribromorcin und mit Essigsäureanhydrid Tribromacetylorcin giebt. Mit conc. Schwefelsäure geht das Pentabromresorcin dagegen in Tetrabromresorcin über, was Vf. durch eine secundäre Einwirkung des freiwerdenden Broms erklärt. Pentachlorresorcin bleibt beim Erhitzen mit Ameisensäure und Aldehyd unverändert. Dagegen zersetzt es sich mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsauren Kali sofort zu Trichlorresorcin. — Bei der Behandlung von Diacetylresorcin mit Brom wurde Tribrommonoacetylresorcin, $C_6HBr_3(OH)(OC_2H_3O)$, erhalten. Die Substituirung erstreckt sich also hier auch nur auf 3 Wasserstoffatome, wobei gleichzeitig durch die entstehende Bromwasserstoffsäure eine Acetylgruppe fortgenommen wird. Ein Bromadditionsproduct bildete sich hierbei nicht, jedenfalls weil die nicht abgespaltene Acetylgruppe ein Hinderniss war. Bei der Behandlung von Resorcin mit Jod (um eine dem Pentabromresorcin entsprechende Jodverbindung zu gewinnen, wurde ein Product erhalten, welches sich bei der Analyse als ein Gemenge von Penta- und Trijodresorcin erwies; hieraus konnte das letztere, $C_6HJ_3(OH)_2$, und aus diesem ein Diacetylderivat dargestellt werden. (Ber. Chem. Ges. 11. 1438.)

E. Lippmann und **W. Strecker**, Ueber *Nitrocuminol und seine Derivate*. Die Vff. beschreiben ein neues Nitroderivat des Cuminols, welches schwefelgelbe bei 54° C. schmelzende Krystalle darstellt. Oxydirt liefert dieser Nitroaldehyd Nitrocuminsäure, Schmelzpunkt 158° C., identisch mit jener durch Nitrirung von Cuminsäure erhaltenen Verbindung. Als Nebenproduct der Nitrirung wird ein Oel erhalten, wahrscheinlich ein isomeres Nitrocuminol, wo die Nitrogruppe in die Seitenkette eingetreten, was noch weitere Versuche darthun müssen. Durch Reduction der Nitrocuminsäure entstand Amidocuminsäure $C_6H_3(NH_2)<^{C_3N_7}_{COOH}$. Das HCl-Salz derselben wurde analysirt. Ob nun nach Paterno und Fileti die Amidocuminsäure ein Gemenge zweier isomerer Körper darstellt, oder eine homogene Substanz ist, soll den Gegenstand weiterer Untersuchung bilden. (Wien. Anz. 1878. 164.)

M. Conrad und **W. R. Hodgkinson**, Beiträge zur *Synthese phenylisirter Säuren der Fettreihe*. (Ann. Chem. 193. 298; C.-Bl. 1877. 246.)

W. Thörner und **Th. Zincke**, Untersuchungen über *Pinakone u. Pinakoline*. 3. Mitth. Das *α-Benzpinakolin*, $C_{26}H_{20}O$ (vgl. 8. 179) entsteht auch neben grösseren Mengen von Pinakon bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Zink in der Wärme auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon. Es ist identisch mit dem Tetraphenyläthylenoxyd von Behr (1872. 325). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—380° entsteht neben kleinen Mengen von Benzoësäure und einer kleinen nachweisbaren Spur von Benzophenon ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{10}$, welcher vielleicht identisch mit dem von Behr dargestellten Tetraphenyläthylen, $C_{26}H_{20}$, ist. (Ber. Chem. Ges. 11. 1396.)

C. Böttinger, *Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin*. Hierbei bildet sich unter Entwickelung von schwefliger Säure Anilin, Schwefelchlorür und noch eine verhältnissmässig geringe Menge eines braunen Körpers, welcher, wie die qualitative Prüfung ergab, Chlor und Schwefel enthält. (Ber. Chem. Ges. 11. 1407.)

E. Buckney, Ueber die *Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroparatoluidine in alkoholischer Lösung*. Nitroparatoluidin, nach Cahours' Vorschrift durch Reduction des gewöhnlichen, bei 71° schmelzenden Dinitrotoluols mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt, giebt in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt Azoxytoluidin

und dieses geht nach nochmaliger Behandlung mit Natriumamalgam weiter in ein Gemisch von Azotoluidin und Hydrazotoluidin über. Die Beziehungen der hier genannten Substanzen zu den am besten bekannten Repräsentanten der Azoverbindungen treten in der folgenden Zusammenstellung hervor:

Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	Nitrotoluidin	$C_7H_6.NH_2.NO_2$
Azoxybenzol	$C_6H_5.N$ $\diagup\!\!\diagdown O$ $C_6H_5.N$	Azoxytoluidin	$C_7H_6.NH_2.N$ $\diagup\!\!\diagdown O$ $C_7H_6.NH_2.N$
Azobenzol	$C_6H_5.N$ $\|\|$ $C_6H_5.N$	Azotoluidin	$C_7H_6.NH_2.N$ $\|\|$ $C_7H_6.NH_2.N$
Hydrazobenzol	$C_6H_5.NH$ $\|$ $C_6H_5.NH$	Hydrazotoluidin	$C_7H_6.NH_2.NH$ $\|$ $C_7H_6.NH_2.NH.$

(Ber. Chem. Ges. **11**. 1451.)

E. Lippmann und **G. Vortmann**, Ueber *Verbindungen von Nickel- und Kobaltchlorür mit Theerbasen.* Kobaltchlorür und Nickelchlorür verbinden sich in Alkohol gelöst mit Anilin, Toluidin, Xylidin zu gut krystallisirten, gefärbten Verbindungen, wo der Alkohol die Rolle des Krystallwassers spielt. Folgende wurden analysirt und beschrieben: $CoCl_2 + 2C_6H_7N$, $CoCl_2 + 2C_6H_7N + 2C_2H_6O$, $CoCl_2 + 2C_7H_9N$, $CoCl_2 + 2C_8H_{11}N$, $NiCl_2 + 2C_6H_7N$, $NiCl_2 + 2C_6H_7N + 2C_2H_6O$, $NiCl_2 + 2C_7H_9N + 2C_2H_6O$, $NiCl_2 + 2C_7H_9N$. (Wien Anz. 1878. 164.)

A. Breuer und **Th. Zincke**, Ueber *Styrolenalkohol oder Phenylglykol.* 3. Mitth. Die Vff. geben 7 verschiedene Darstellungsweisen des Styrolenalkohols an und beschreiben dann das daraus durch Wasserabspaltung entstehende Pinakolin. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1399.)

A. Breuer und **Th. Zincke**, Ueber einen *Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol.* Derselbe entsteht, wenn man den Alkohol einige Minuten mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Er giebt mit Chromsäuremischung ein Chinon, $C_{16}H_{10}O_2$; das dem letzteren entsprechende Hydrochinon konnte bis jetzt nicht dargestellt werden, wohl aber das Chinhydron, $C_{32}H_{22}O_4$. Die Formel des Kohlenwasserstoffes ist wahrscheinlich $C_{16}H_{12}$ und er würde dann aus dem Styrolenalkohol nach der Gleichung $2C_8H_{10}O_2 - 4H_2O = C_{16}H_{12}$ entstehen. Sollte sein Molekül $C_{24}H_{18}$ sein, so würde er sich von 3 Mol. Styrolenalkohol minus $6H_2O$ ableiten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1403.)

F. V. Spitzer, Zur Kenntniss der *Campherchloride.* Vf. findet, dass unter allen Umständen durch die Einwirkung von PCl_5 auf Campher lediglich $C_{16}H_{16}Cl_2$ gebildet wird. Von diesem Dichlorid existiren jedoch zwei isomere Modificationen, deren eine bei 90°, die andere bei 155—155,5° schmilzt. (Wien. Anz. 1878. 153.)

F. V. Spitzer, Ueber *ein vom Campher derivirendes Camphen und die Synthese seiner Homologen.* Durch Einwirkung von Natrium auf das bei 155° schmelzende Campherdichlorid entsteht ein Camphen, $C_{10}H_{16}$, das bei 58° schmilzt und bei 159° siedet. Lässt man auf das Campherdichlorid neben Natrium noch Jodäthyl oder Jodbutyl einwirken, so erhält man Aethylcamphen (Sdp. 199°), resp. Butylcamphen (228—229°). (Wien. Anz. 1878. 153.)

Z. H. Skraup, Ueber die *Zusammensetzung des Cinchonins.* Vf. weist nach, dass die von Laurent aufgestellte Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ die Zusammensetzung des Cinchonins richtiger ausdrückt, als die jetzt gewöhnlich gebrauchte $C_{20}H_{24}N_2O$. Das käufliche Cinchonin ist mit dem von Caventou u. Willm entdeckten Hydrocinchonin verunreinigt, das Vf. näher untersucht hat und für das er den Namen *Cinchotin* vorschlägt. (Wien. Anz. 1878. 153; Ber. Chem. Ges. **11**. 1516.)

Z. H. Skraup, Ueber die *Oxydation des Cinchonins.* Mittels $KMnO_4$ und H_2SO_4 oxydirt, liefert das Cinchonin neben dem schon von Caventon und Willm beschriebenen *Cinchotenin* auch noch Ameisensäure, wodurch diese Reaction leichter verständlich gemacht wird. (Wien. Anz. 1878. 153; Ber. Chem. Ges. **11**. 1518.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Hoppe-Seyler, Ueber *Gährungsprocesse.* 1. Weitere Untersuchungen der Einwirkung der Fäulniss auf einige organische Stoffe (Fibrin, Glyoxal, glyoxals. Kalk, glykols. Kalk, fleischmilchs. Kalk, glycerins. Kalk, weins. Kalk, citronens. Kalk, Asparagin). 2. Weitere Vergleichung der Einwirkung der Aetzalkalien mit derjenigen der Fäulniss. 3. Ueber den bei der Fäulniss entstehenden activen Wasserstoff. 4. Ueber die Entstehung des activen Wasserstoffes. 5. Ueber die Reductionen u. Oxydationen im Zusammenhange mit den Processen der Fäulniss. (Z. f. physiol. Chem. **2**. 1.)

M. Baswitz, Zur Kenntniss der *Diastase.* Die zuckerbildende Wirkung der Diastase wird durch Kohlensäure beschleunigt. Die bei Kohlensäurezutritt gebildete Zuckermenge

ist grösser als die bei Kohlensäureabschluss erhaltene. In beiden Fällen tritt meist nach $2^1/_2$—4 Stunden auch bei Stärkeüberschuss ein Maximum der Zuckerbildung ein. Der Druck scheint bei Kohlensäuregegenwart hindernd zu wirken. Ebenso zeigten vorläufige Versuche, dass geringe Mengen Milchsäure die günstige Wirkung der Kohlensäure zu vernichten im Stande sind, ferner dass die Zuckerbildung in einer Kohlensäureatmosphäre mit heftiger Absorption derselben verbunden ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1443.)

C. Mikosch, Untersuchungen über die *Entstehung der Chlorophyllkörner*. Die Resultate der in dieser Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen: a. In jungen, mit Stärkekörnern gefüllten ergrünungsfähigen Organen (Cotylen, Primordialblätter, Vegetationsblätter, Keimstengel) nehmen die Stärkekörner an der Entstehung der Chlorophyllkörner direct Antheil; jedes Stärkekorn umgiebt sich mit einer Anfangs schwach grünen Plasmahülle, innerhalb welcher ein allmäliges Auflösen der Stärke erfolgt; gleichzeitig wird das Plasma intensiv grün gefärbt. Derselbe Process findet auch im Dunkeln statt; doch kommt es hier selten zu einer vollkommenen Entstärkung der farblosen Chlorophyllkörner (Etiolinkörner), da in der Regel die Pflanze früher zu Grunde geht. Tritt die Entstärkung der Etiolinkörner dennoch ein, so ergrünen letztere nicht mehr, auch wenn die Pflanze den günstigsten Ergrünungsbedingungen ausgesetzt wurde. Für die Keimblätter der Bohne wurde dieser Vorgang der Chlorophyllbildung von Th. Hartig zuerst beobachtet und von G. Haberlandt genauer beschrieben. — b. Kommt in den Geweben bezeichneter Pflanzentheile nur formlose oder gar keine Stärke vor, so entstehen die Chlorophyllkörner auf die von Sachs beschriebene Weise durch Zerfall eines hyalinen plasmatischen Wandbeleges in einzelne grün, eventuell gelb gefärbte Partien. Die Differenzirung des Plasma in Körner wird vom Lichte begünstigt; im Dunkeln bilden sich Etiolinkörner erst am Ende der Keimung. — c. Es können mithin die Chlorophyllkörner in zweierlei Weise entstehen: entweder durch Umhüllung eines Stärkekornes mit (durch Etiolin oder Chlorophyll) gefärbtem Plasma, also aus einem sogen. falschen Chlorophyllkorne, das allmälig seinen Stärkeeinschluss verliert — Stärkechlorophyllkörner — oder ohne Intervention von Stärkekörnern direct durch Zerfall eines plasmatischen Wandbeleges — Plasmachlorophyllkörner. (Wien. Anz. 1878. 150.)

F. Hoppe-Seyler, Weitere Mittheilungen über die *Eigenschaften des Blutfarbstoffes*. (Forts. von S. 181): Das Oxyhämoglobin des Pferdeblutes; die Zusammensetzung des Methämoglobins und seine Umwandlung zu Oxyhämoglobin. (Z. f. physiol. Chem. **2**. 149.)

M. Jaffé, Zur Kenntniss der *synthetischen Vorgänge im Thierkörper*. Vor einigen Jahren (1875. 54) hat Vf. gezeigt, dass das *Paranitrotoluol* im Organismus in normaler Weise zu Paranitrobenzoësäure oxydirt wird, welche zum Theil als solche, zum Theil aber als Paranitrohippursäure in einer schön krystallisirenden Verbindung mit Harnstoff in den Urin übergeht. *Orthonitrotoluol* dagegen wird nur in geringem Theile in Orthonitrobenzoësäure übergeführt; zum grösseren Theile bildet es, auf einer niedrigeren Oxydationsstufe angelangt, unter Paarung mit einem präformirten Bestandtheile des Organismus eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{15}NO_9$, welche Vf. *Uronitrotoluolsäure* nennt und die in Verbindung mit Harnstoff als $C_{14}H_{19}N_5O_{10}$ auftritt. Versuche zur Feststellung der Constitution dieser Säure sind noch nicht zum Abschlusse gelangt. Vf. spricht die Vermuthung aus, dass sie eine ätherartige Verbindung des Nitrobenzylalkohols mit einer Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_7$ darstellt:

$$\underset{\text{Uronitrotoluolsäure}}{C_{13}H_{15}NO_9} + H_2O = \underset{\text{Nitrobenzylalkohol}}{C_7H_7NO_3} + \underset{\text{hypothetische Säure.}}{C_6H_{10}O_7}$$

(Z. f. physiol. Chem. **2**. 47.)

G. Salomon, Ueber die *Verbreitung und Entstehung von Hypoxanthin und Milchsäure im thierischen Organismus*. Die Resultate dieser Untersuchung sind folgende: 1. Das Hypoxanthin ist ein normaler Bestandtheil des menschlichen Knochenmarkes und verschiedener drüsiger Organe. 2. Das Hypoxanthin ist ein normaler Bestandtheil des Leichenblutes von Menschen und Hunden. 3. Das Vorkommen von Hypoxanthin im Leichenblute und in den Organen von Leukämischen gestattet mithin keinen Schluss auf eine diesen Kranken eigenthümliche Aenderung des Stoffwechsels. 4. Das Hypoxanthin findet sich mit seltenen Ausnahmen nur im Leichenblute. Sein Fehlen im Aderlassblute beruht vermuthlich darauf, dass während des Lebens der eben gebildete Körper rasch weiter oxydirt wird. Das Gleiche gilt vom Xanthin. 5. Die Milchsäure ist ein nahezu constanter Bestandtheil des menschlichen Leichenblutes, ihr Vorkommen im Leichenblute von Leukämischen daher ohne pathognostische Bedeutung. 6. Die Milchsäure fehlt, ähnlich wie das Hypoxanthin und muthmaasslich aus demselben Grunde, in der Mehrzahl der Fälle im Aderlassblute. 7. Die Milchsäure des Leichenblutes ist höchst wahrscheinlich zum Theil von einer Zersetzung der Kohlehydrate des Blutes herzuleiten. 8. Hypoxanthin und Xanthin können ausserhalb des Thierkörpers durch Pankreasverdauung und Fäulniss aus Fibrin dargestellt werden. (Z. f. physiol. Chem. **2**. 65.)

J. Munk, Ueber das *Verhalten des Salmiaks im Organismus.* (Vgl. E. Salkowski, S. 23.). Vf. hat Versuche mit Hunden angestellt, welche ergaben, dass von dem als Salmiak in den Organismus aufgenommenen Stickstoff wenigstens über die Hälfte (53—55 p. c.) in Harnstoff übergeht. (Z. f. physiol. Chem. 2. 29.)

C. Friedländer und **E. Herter**, Ueber die *Wirkung der Kohlensäure auf den thierischen Organismus.* In kleinen Dosen während einer Stunde eingeathmet haben die Vff. keine eigentlich giftigen Wirkungen beobachtet, sondern lediglich eine Erregung der Athmung und eine Steigerung der Arbeit des Herzens constatirt. Lässt man die Thiere dagegen Gasgemische mit etwas höherem Kohlensäuregehalte (etwa 30 p. c.) einathmen, so gesellen sich zu diesen Reizungserscheinungen nach kurzer Zeit Depressionszustände; die Athmung wird langsamer und schwächer, indem die Athempausen sich verlängern, und die Ausgiebigkeit der einzelnen Athemzüge abnimmt; der Blutdruck sinkt allmälig ab, die willkürlichen und Reflexbewegungen werden schwächer und hören später ganz auf, die Thiere sinken um. Die Temperatur geht schnell herunter, bis auf sehr niedrige Grade. Die Thiere gehen in diesem Zustande allmälig, etwa im Laufe mehrerer Stunden, zu Grunde. Bei maximalen Kohlensäuredosen ist die Dauer der Reizerscheinungen auf wenige Minuten beschränkt — wobei indessen der Blutdruck länger über die Norm erhöht zu bleiben pflegt, als die Athmung; — die Depressionserscheinungen treten sehr früh ein, die willkürlichen und Reflexbewegungen hören sogar schon innerhalb einer Minute vollständig auf und der Tod des Thieres tritt unter zunehmender Lähmung der Athmungs- und Herzthätigkeit, oft schon innerhalb einer halben Stunde ein. Während dieser motorischen Lähmung lässt sich eine Herabsetzung der Erregbarkeit der motorischen Nerven und Muskeln nicht nachweisen; die Kohlensäure muss demnach zunächst die centralen Apparate des Nervensystems ausser Thätigkeit setzen. Ueber den eigentlichen Mechanismus der Kohlensäurevergiftung lässt sich wenig sagen. Sie scheint eine direct schädliche Wirkung auf den Stoffwechsel auszuüben. Auf die experimentellen Einzelheiten dieser Untersuchung sei hiermit verwiesen. (Z. f. physiol. Chem. 2. 99.)

E. W. Hamburger, Ueber die *Aufnahme und Ausscheidung des Eisens im Organismus.* (Z. f. physiol. Chem. 2. 191.)

Dissociation der Oxyde aus der Platingruppe,

von

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray.

Das Platin unterscheidet sich von allen Metallen, welche es in seinen Erzen begleiten, dadurch, dass es sich unter keinen Umständen direct mit Sauerstoff verbindet. Das Rhodium, Palladium u. Iridium verhalten sich anders; wenn man sie in einem Muffelofen hinreichend stark erhitzt, so verbinden sie sich mit Sauerstoff, aber ihre Oxyde zersetzen sich bei noch mehr gesteigerter Temperatur. Das Osmium und Ruthenium verbinden sich ebenfalls direct mit Sauerstoff; ihre Oxydationsproducte sind flüchtig und bilden sich bei den höchsten Temperaturen. Sehr stark geglühtes Osmium, welches viel weniger veränderlich ist, als wenn es bei niedriger Temperatur erhalten wurde, verwandelt sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Osmiumsäure*, und andererseits erhält man bei den höchsten Graden immer nur Osmiumsäure.

Das Ruthenium verhält sich dem Osmium ganz ähnlich. Das stark geglühte Metall oxydirt sich in einem Muffelofen schon bei wenig über 400° und verflüchtigt sich in grossen Mengen; unter welcher Form dies geschieht, ist schwer zu sagen, denn es verbreitet sich unter diesen Umständen der Geruch nach Ozon, dessen Bildung immer bei der Zersetzung der Ueberruthensäure auftritt. Das Product, welches sich in der Muffel absetzt, ist immer Rutheniumdioxyd. Diese Verbindung wird auch, wenn man ein rutheniumhaltiges Metallgemisch in einem Luftstrome glüht, von letzterem mit fortgeführt und setzt sich an den kälteren Stellen der Röhre in

---

* Der charakteristische Geruch der Osmiumsäure wird immer bemerkt, wenn man Gefässe, in denen man selbst krystallisirtes und bei hoher Temperatur dargestelltes Osmium längere Zeit aufbewahrt hat, öffnet.

Krystallen ab. Auf diese Weise hat Fremy die Flüchtigkeit des Metalles constatirt und eine Methode entdeckt, um es aus den Röstproducten des Osmiridiums zu extrahiren und in schönen Krystallen zu erhalten. Obgleich also das Ruthenium im metallischen Zustande eine der feuerbeständigsten Substanzen ist, welche wir kennen, verflüchtigt es sich doch verhältnissmässig rasch, besonders bei hoher Temperatur, im Muffelofen.*

Diese Eigenschaften unterscheiden das Osmium und das Ruthenium sehr bestimmt von den übrigen Platinmetallen. Beide stehen bezüglich ihres Verhaltens zu Sauerstoff dem Arsen und Antimon nahe. Man könnte sie also wie die letzteren zu den Metalloiden rechnen. Für das Rhodium, Palladium und Iridium aber gilt dies nicht. Ihre Oxyde lassen sich durch Hitze zersetzen u. man kann das Gesetz ihrer Dissociation, sowie die Spannung, welche diese bei verschiedenen Temperaturen annimmt, bestimmen. Die Vff. haben bis jetzt nur das Iridium nach dieser Richtung untersucht.

Man bringt das Iridiumoxyd mittels eines Porcellanschiffchens, welches man in ein Platinschiffchen setzt, in eine Porcellanröhre. Diese ist an ihrem einen Ende mit einer Glasplatte verkittet und am anderen Ende durch ein Bleirohr, welches ebenfalls mit einer Glasplatte geschlossen ist, mit einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe und einem in Quecksilber tauchenden Manometerrohre verbunden, so dass man sie dadurch evacuiren kann. Bevor der Versuch beginnt, muss man sich erst überzeugen, ob die Röhre in glühendem Zustande auch völlig dicht hält, was nicht immer der Fall ist, denn mitunter zeigt sich das Porcellan für Wasserstoff u. Kohlenoxyd durchlässig. Man bringt die Röhre dann in eine cylindrische Muffel, welche zugleich ein Porcellanthermometer, wie es Deville und Troost früher angewendet und beschrieben haben, aufnimmt. Die Muffel wird in einen Ofen gebracht, welcher durch Petroleum oder schweres Steinkohlenöl geheizt wird. Durch einen besonders construirten Hahn kann man den Zufluss des Oeles und dadurch auch die Temperatur sehr genau reguliren. Das Oelreservoir ist mit einer Mariotte'schen Röhre versehen, welche den Druck constant erhält. Mit diesem Apparate gelingt es, das Porcellan bis zum völligen Schmelzen zu erhitzen.

Man erhitzt die Muffel zuerst so stark, dass die Tension des entwickelten Sauerstoffes etwa 30—40 cm beträgt und nach mehrmaligem Evacuiren mittels der Geissler'schen Pumpe auf diesem Punkte constant bleibt. Man ist hierdurch sicher, dass sich die Zusammensetzung des nicht zersetzten Iridiumoxydes nicht mehr ändert. Hierauf vermindert man mittels des Hahnes den Zufluss des Oeles, bis die Spannung des Sauerstoffes nur noch einige Millimeter beträgt und constant bleibt. Jetzt notirt

---

*Indem die Vff. einige Gramm Ruthenium im Muffelofen glühten, konnten sie in einigen Stunden bis 24 p. c. desselben verflüchtigen. In der Löthrohrflamme geht die Verflüchtigung noch viel rascher von Statten. Aus der Thatsache aber, dass das Ruthenium ebenso wie das Osmium in der Flamme des Knallgasgebläses Osmiumsäure und Rutheniumdioxyd geben, darf man nicht schliessen, dass diese Oxyde in der Hitze unzersetzbar seien. Die Osmiumsäure reducirt sich im Innern der Flamme bei hoher Temperatur zu Osmiumsesquioxyd, und dieses verwandelt sich in den weniger heissen Theilen der Flamme wieder in Osmiumsäure um. Was das Rutheniumoxyd betrifft, so braucht man aus dem Umstande, dass es sich nicht zu einem niedrigeren Oxyde reducirt, doch nicht zu folgern, dass es bei der Temperatur des Knallgasgebläses (2500°) absolut unzersetzbar sei. Die Verbrennung des Wasserstoffes in der Löthrohrflamme ist nicht in allen Theilen der Flamme vollständig; es existiren vielmehr Sauerstoff und Wasserstoff im unverbundenen Zustande neben einander. Wenn nun das Rutheniumoxyd eine geringere Dissociationsspannung hat als das Wasser bei dieser hohen Temperatur, so begreift man, dass es sich dabei nicht zersetzen kann. Das Rutheniumoxyd würde also durch Hitze weniger leicht zersetzbar sein als das Wasser. Um zu erfahren, ob es wirklich unzersetzbar ist, müsste man es in einem völlig leeren Raume erhitzen, was leider wegen des Mangels an geeigneten Gefässen unmöglich ist. Für die Annahme einer sehr grossen Feuerbeständigkeit des Rutheniumoxydes spricht aber der Umstand, dass es, im Porcellanrohre zur hellen Rothgluth erhitzt, keine wahrnehmbare Dissociationsspannung zeigt: es verflüchtigt sich nur und setzt sich in Form eines krystallinischen Beschlages von Dioxyd an den kälteren Theilen der Röhre ab.

man die Temperatur. Hierauf vermehrt man wieder allmälig den Zufluss des Oeles, um höhere Temperaturen u. dem entsprechend auch höhere Spannungen zu erhalten, welche man, sobald sie constant geworden sind, gleichfalls notirt.

Indem die Vff. in dieser Weise verfuhren, erhielten sie folgende Zahlen:

Temperaturen	Dissociationsspannungen
822,8°	5 mm
1003,3	203,27
1112,0	710,69
1139,0	745,00

Wenn man, nachdem eine constante Temperatur und Spannung erreicht ist, den Sauerstoff durch die Geissler'sche Pumpe entfernt, so steigt das Quecksilber wieder auf seine ursprüngliche Höhe, vorausgesetzt, dass noch unzersetztes Iridiumoxyd vorhanden ist. Die Dissociationsspannung dieses Oxydes hängt also ausschliesslich von der Temperatur ab. Steigert man die Temperatur über 1139°, so wird die Spannung bald grösser als eine Atmosphäre u. Sauerstoff entweicht durch das Quecksilber; wenn alle Gasentwickelung aufhört, evacuirt man und lässt erkalten. Man findet dann in dem Schiffchen metallisches Iridium, welches ausschliesslich durch die Wirkung der Wärme aus seinem Oxyde reducirt worden ist.

Da die Spannung des Sauerstoffes in der Luft etwa 152 mm beträgt, so folgt aus den obigen Zahlen, dass bei Temperaturen unter 1003,3° das Iridiumoxyd sich an freier Luft zersetzt, und dass bei dieser Temperatur, sowie bei jeder höheren Temperatur das Metall an der Luft absolut unoxydirbar sein muss.

Zerschlägt man die Porcellanröhre, so findet man sie an den weniger erhitzten Theilen mit einer sehr dünnen Schicht von blauem Iridiumoxyd ausgekleidet, woraus sich eine geringe Flüchtigkeit dieses Oxydes bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ergiebt. Ueber 1000° aber wird alle Verflüchtigung an der Luft unmöglich, weil das Iridiumoxyd dann aufhört zu existiren und das Metall mindestens ebenso feuerbeständig ist als das Platin. (C. r. 87. 441.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern bei Abschluss des Lichtes, von Jos. Böhm. Die Schlussergebnisse dieser Arbeit sind im Wesentlichen folgende: 1. Durch Versuche über Stärkebildung in Keimpflanzen der Kresse, des Rettigs und des Leins wurde seinerzeit nachgewiesen, dass in den Chlorophyllkörnern der genannten ölhaltigen Keimpflanzen Stärke häufig unter Umständen auftritt, bei welchen deren Bildung aus Kohlensäure und Wasser ausgeschlossen ist. — Durch den Nachweis von Stärkebildung in Chlorophyllkörnern auf Kosten organischer Stoffe, welche in den betreffenden Zellen bereits vorhanden sind, kann aber die Ansicht, dass die in Chlorophyllkörnern entstärkter Blätter auftretende Stärke ein directes Assimilationsproduct sei, nicht erschüttert werden.

2. Gegen die Schlussfolgerung, dass jene Stärke, welche in entstärkten Chlorophyllkörnern von Pflanzen unter Glocken über Kalilauge in vollem Tageslichte auftritt, aus dem Stengel eingewandert sei, könnte das Bedenken erhoben werden, dass dieselbe von jener Kohlensäure stamme, welche den Blättern entweder durch Wurzeln zugeführt oder von den Pflanzen bei der Athmung erzeugt und von der Kalilauge nicht absorbirt wurde.

3. Die Annahme, dass ein irgendwie in Betracht kommender Antheil der in den Blättern assimilirten Kohlensäure von den Wurzeln aufgenommen werde, wird durch die geringe Tension der in den Zellen und Gefässen des Holzes enthaltenen Luft endgültig beseitigt. — Werden gestutzte knospentragende Enden von ziemlich langen und mässig dicken Syringa-Stämmchen in grosse kalihaltige und in kohlensäurefreier Luft ventilirte Flaschen in der von Corenwinder angegebenen Weise eingeschlossen, so entwickeln sich starke Triebe, deren Blätter mit Ausnahme der Spaltöffnungszellen stärkefrei sind und absterben, nachdem die in den Stengeln enthalten gewesene Stärke aufgezehrt ist, was nicht der Fall sein könnte, wenn denselben durch die Wurzeln aus dem Boden Kohlensäure oder eine andere der Athmung dienende organische Substanz zugeführt würde.

4. Werden grüne Blätter in reinem Wasserstoffgase dem vollen Tageslichte ausgesetzt, so dauert die innere Athmung der chlorophyllfreien Zellen noch fort, nachdem die Atmosphäre eine mit Phosphor nachweisbare Menge von Sauerstoff enthält. Bei Gegenwart von Kali wird die von der Substanz der genannten Zellen abgespaltene Kohlensäure von der Lauge grösstentheils absorbirt, der Rest und die bei der Athmung der chlorophyllhaltigen Zellen erzeugte Kohlensäure aber sofort wieder zerlegt und der frei gewordene Sauerstoff, ohne die Zellen zu verlassen, zum Unterhalte der normalen Athmung derselben und zu anderen Oxydationen verbraucht. In diesem Falle bleibt daher die Wasserstoffatmosphäre frei von Sauerstoff.

5. Werden aus gleich schweren Samen gezogene und entknospte Keimpflanzen der Feuerbohne während beiläufig drei Wochen im Lichte cultivirt und dann bei möglichst gleicher Temperatur theils unter Glocken über Kalilauge im Lichte belassen, theils aber verdunkelt, so leben, in Folge der Assimilation eines Theiles der bei der Respiration gebildeten Kohlensäure, die Primordialblätter der ersteren länger, als die der verdunkelten Schwesterpflanzen.

6. Da die Stärkebildung in stärkefreien Blättern von Pflanzen, welche unter Glocken über Kalilauge dem vollen Tageslichte ausgesetzt wurden, einerseits nur ausnahmsweise erfolgt, und da es andererseits zweifellos ist, dass dabei ein Theil der bei der Athmung gebildeten Kohlensäure sofort wieder zerlegt wird, so kann der Nachweis von Stärkebildung in früher stärkefreien Chlorophyllkörnern auf Kosten bereits assimilirter Stoffe in einer alle Zweifel ausschliessenden Weise nur bei Abschluss von Licht, d. i. bei Ausschluss der wichtigsten Bedingung für autochthone Stärkebildung geführt werden.

7. Da Stärkebildung aus assimilirten Stoffen in vegetabilischen Zellen bei Lichtabschluss ein sehr gewöhnlicher Process ist, so ist es eigentlich nicht einzusehen, warum dieselbe nicht auch in chlorophyllhaltigen Zellen erfolgen sollte. Aus den Mesophyllzellen verschwindet allerdings die Stärke, wenn dieselben verdunkelt werden. Andererseits ist auch Folgendes zu beachten:

α. Bei noch unentfalteten Primordialblättern vergeilter Pflanzen ist das Mesophyll theilweise stärkereich. Dieser Zustand dauert sehr lange, wenn die Pflanzen nach Entfernung der Endknospen bei einer Temperatur unter 20° C., wobei das Stengelwachsthum sehr langsam erfolgt und die Blätter klein bleiben, cultivirt werden.

β. Werden ganz junge Blätter vergeilter Pflanzen abgeschnitten und mit den Stielen in Wasser tauchend neben die Mutterpflanzen ins Dunkel oder Halbdunkel gestellt, so sind dieselben nach 2 bis 3 Tagen völlig stärkefrei, während die mit den Mutterpflanzen in Verbindung gebliebenen Schwesterblätter noch viel Stärke enthalten. — Ebenso sind bekanntlich die Spaltöffnungszellen vergeilter Pflanzen stets stärkehaltig und werden bei Verdunkelung von Lichtpflanzen oft erst vor dem Vertrocknen der Blätter stärkefrei.

γ. Die Primordialblätter entknospter und vergeilter Keimpflanzen der Feuerbohne beginnen erst dann abzusterben, nachdem die letzten Stärkespuren verschwunden sind. Bei nicht entknospten Dunkelpflanzen ist der „Stärkestrom" gegen die Vegetationsspitze gerichtet. In der starken Streckung der Stengel und der Blattstiele scheint sich das Bestreben kund zu geben, doch endlich das Licht zu erreichen.

δ. Bei entknospten Dunkelpflanzen werden die Primordialblätter viel grösser, als bei nicht entknospten. Die relativ grössten Primordialblätter erhält man unter sonst günstigen Bedingungen bei vergeilten Keimpflanzen dann, wenn ausser den Knospen auch je ein Primordialblatt frühzeitig entfernt wurde. — Alle diese Verhältnisse machen es wahrscheinlich, dass in gewöhnlichen Fällen die aus dem Stengel in die Blätter eingewanderten Bau- und Athmungsstoffe deshalb nicht theilweise auch als Stärke niedergeschlagen werden, weil der Verbrauch grösser ist als die Zufuhr.

8. Die günstigsten Bedingungen für die Einwanderung von Stärke in chlorophyllhaltige Blattzellen werden nach dem Gesagten offenbar dann hergestellt sein, wenn bei entknospten Keimpflanzen, deren Stärkeverbrauch ein geringer ist, Theile der Primordialblätter verdunkelt werden. Directe Versuche (bei günstiger Temperatur im Hochsommer) lehren nun in der That, dass aus verdunkelten Blatttheilen frühzeitig entknospter Keimpflanzen die Stärke wohl zuerst verschwindet, aber nach 10 bis 14 Tagen wieder erscheint. Nach 3 bis 4 Wochen sind die verdunkelten Blatttheile bisweilen ebenso stärkereich als jene, welche dauernd dem Lichteinflusse ausgesetzt waren.

9. Die Einwanderung von Stärke in entstärkte Chlorophyllkörner verdunkelter Blatttheile findet nur dann statt, wenn die letzteren bei Beginn des Versuches ihr Wachsthum noch nicht abgeschlossen hatten. — Verdunkelte Theile von Blättern, welche in Folge andauernder Cultur im Lichte bereits eine lederartige Beschaffenheit angenommen haben, verhalten sich im Allgemeinen nicht anders, als die Blätter von verdunkelten Schwesterpflanzen.

10. Das Vergilben und Vertrocknen verdunkelter Blatttheile alter Lichtpflanzen ist durch die Unfähigkeit der Mesophyllzellen, die Stärke zu leiten, begründet. Werden solche Pflanzen ganz verdunkelt, so sterben die Blätter, obwohl Mark-, Holz- und Rindenzellen der Stengel noch mit Stärke erfüllt sind. Die Degradation des Chlorophylls beginnt häufig schon bei noch grossem Stärkereichthum einzelner Blattpartien und selbst bei ganz vertrockneten Blättern sind oft noch kleine Zellgruppen mit Stärke erfüllt. — Bei jüngerem (im Hochsommer bis gegen 4 Wochen alten Pflanzen) beginnt in Folge der Verdunkelung das Absterben der Blätter, sowie bei vergeilten Pflanzen, erst nach völligem Verbrauche der in denselben überhaupt enthalten gewesenen Stärke.

11. Blätter junger Pflanzen sind, gleichgültig ob sie ganz oder theilweise verdunkelt werden (im

Hochsommer), bei einer Temperatur über 20°C. schon nach längstens 2 Tagen (selbstverständlich mit Ausnahme der Spaltöffnungs- und der Leitzellen) völlig entstärkt; bei bereits lederartig gewordenen Blättern verschwindet aber die Stärke, besonders in der Nähe der Rippen, nur sehr langsam. Hierbei ist es im Allgemeinen gleichgültig, ob die Blätter abgeschnitten oder mit dem Stamme in Verbindung waren.

12. Wird von alten Lichtpflanzen je ein bereits lederartig gewordenes Primordialblatt abgeschnitten und mit dem Stiele in Wasser tauchend neben die nun einblätterige Mutterpflanze ins Dunkel gestellt, so leben die mit den Stengeln in Verbindung gebliebenen Blätter durchschnittlich länger, als die abgeschnittenen Schwesterblätter, zum Beweise, dass den ersteren noch ein Theil der in den Stengeln deponirten Reservestoffe zugeleitet wird.

13. Bei verdunkelten Blatthälften von beiläufig vierwöchentlichen Lichtpflanzen bleibt das Mesophyll in der Nähe der Rippen häufig dauernd stärkehaltig. Die dunkle Färbung mit Jod scheint dafür zu sprechen, dass die nach mehrwöchentlicher Versuchsdauer sich vorfindende Stärke bereits vor der Verdunkelung vorhanden war und in Folge reichlicher Zufuhr von frisch assimilirten, der Athmung dienenden Stoffen während der ganzen Versuchsdauer intact erhalten blieb. Das von den Rippen entferntere Mesophyll erhält sich wohl oft frisch und grün, ist aber nach längerer Versuchsdauer stets stärkefrei, zum Beweise, dass demselben entweder nur das zur Respiration nöthige Kohlehydrat zugeleitet wird, oder dass es die Fähigkeit zur Regeneration von Stärke bereits eingebüsst hat.

14. Auch in verdunkelten Blatttheilen junger Pflanzen unterbleibt sehr häufig wenigstens stellenweise die Regenerirung von Stärke. Sehr oft vergilben und vertrocknen die Lappen der verdunkelten unteren Blatthälften, wenn die Blätter bei Beginn des Versuches entweder eben aus dem ursprünglich dunkelgrünen in den hellgrünen Zustand übergetreten sind, oder wenn sie ihr Flächenwachsthum bereits abgeschlossen haben. In letzterem Falle liegt die Ursache des Absterbens wohl in der bereits stark verringerten Leitungsfähigkeit sowohl für die frisch assimilirten Stoffe, als für die Lösungsproducte der Stärke, im ersteren Falle hingegen in dem geringen Stärkegehalte der Versuchspflanzen. Hiermit im Zusammenhange steht es wohl auch, dass bei Versuchen mit noch ursprünglich dunkelgrünen Blättern das Resultat in Folge vorausgegangener selbst mehrtägiger Verdunkelung der ganzen Pflanzen nicht alterirt wird, während die Lebensenergie der vom Lichte abgeschlossenen Blatttheile in den oben bezeichneten Entwickelungsstadien durch gleiche Behandlung der Pflanzen sehr beeinträchtigt wird.

15. Eben entfaltete Primordialblätter von im Lichte gezogenen Keimpflanzen haben, wie schon bemerkt, eine dunkelgrüne Farbe und sind in der Regel stärkereicher, als während des unmittelbar darauf folgenden Entwickelungsstadiums. Stark wachsende und dabei sichtlich verblassende Blätter, welche Morgens abgeschnitten und mit den Stielen in Wasser tauchend 12 bis 14 Stunden in freier Luft dem vollen Tageslichte ausgesetzt wurden, sind stets stärkearm, während Schwesterblätter, die unter daneben gestellten Glasglocken in eine 6—8 p. c. kohlensäurehaltige Atmosphäre gebracht wurden, mit Jod intensiv dunkelviolet gefärbt werden.

16. Die schliessliche Unfähigkeit von Keimpflanzen der Feuerbohne, die Stärke zu leiten, ist nicht durch das Alter derselben an sich, sondern durch die Culturbedingungen veranlasst, denn:

α. Entwurzelte und entknospte Keimpflanzen erhalten sich im Hochsommer im Dunkel und Halbdunkel oft über 2 Monate frisch und das Vertrocknen der kleinen und lange Zeit hindurch stärkehaltigen Blätter beginnt erst nach völligem Verbrauche der in den Samen vorhanden gewesenen Stärke.

β. Die verdunkelten unteren Blatthälften von (natürlich frühzeitig entknospten) Pflanzen, welche im Hochsommer während 4 Wochen im Dunkel oder im Halbdunkel gezogen wurden, starben, falls sich die freien Spitzen der nun dem vollen Tageslichte ausgesetzten Pflanzen lebend erhielten, nur selten bis zur Mittelrippe ab und das frisch gebliebene Mesophyll füllte sich wenigstens theilweise mit Stärke. — Bei gleichzeitigen Versuchen mit Lichtpflanzen waren die verdunkelten Blattbasen durchschnittlich viel stärkeärmer.

γ. Im Lichte gezogene Keimpflanzen verlieren die Fähigkeit der Stärkebildung um so früher, je höher die Temperatur war, bei welcher dieselben cultivirt wurden.

δ. Verdunkelte Blatthälften, welche sich bereits während 3 Wochen gesund erhielten, sind oft selbst nach zweimonatlicher Versuchsdauer noch frisch und stärkehaltig.

17. Abgeschnittene und mit den Stielen in Wasser getauchte Primordialblätter bewurzeln sich leicht und können, nachdem dies geschehen ist, ebenfalls zu Versuchen über die Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern bei Lichtabschluss verwendet werden. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die verdunkelten Theile jüngerer Blätter sehr häufig vergilben und vertrocknen. (Bei diesen Versuchen fand man wiederholt die verdunkelt gewesenen Blattbasen stärkereicher, als die beleuchteten Spitzen.)

18. Wird bei einer jungen Keimpflanze der Feuerbohne ein Primordialblatt ganz verdunkelt, so bleibt dasselbe, falls es sich überhaupt lebend erhält, wohl klein, ist aber nach beiläufig 3—4 Wochen sehr stärkereich.

19 In Folge andauernder Cultur im Lichte lederartig gewordene Primordialblätter besonders entwurzelter Pflanzen werden in (sauerstoffhaltigem) Alkohol selbst in directem Sonnenlichte nur sehr langsam gebleicht und nach geeigneter Vorbehandlung (Böhm, Beiträge zur näheren Kenntniss des Chlorophylls. Sitzungsb. d. Wien. Akad. d. Wissensch. 22. 497. 1856) mit Jod schwärzlich-

violet oder fast schwarz gefärbt. Junge Blätter, welche in conc. Jodlösung eine braune Farbe annehmen, färben sich, entsprechend ihrem Stärkegehalte, mehr minder intensiv pfirsichblüthenviolet, wenn sie in Alkohol digerirt und dann auf einer weissen Tasse in Jodwasser ausgebreitet werden. Sehr stärkearme Blattstellen erscheinen hierbei gleichsam schwärzlich angehaucht.

20. In Folge des Nachweises von Stärkebildung in Chlorophyllkörnern entstärkter Blätter bei Licht-Abschluss und in Anbetracht des Umstandes, dass in assimilirenden Mesophyllzellen mancher Pflanzen, z. B. Allium, Asphodelus etc., niemals Stärke auftritt, wird es, entgegen der bisherigen Annahme der meisten deutschen Physiologen u. im Einklange mit der von französischen Forschern (Boussingault, Dehérain, Mer [„La glycogenèse dans le regne végétal." Bull. de la soc. botan. de France. 1873. 197 und 1876. 237] vertretenen Ansicht sehr wahrscheinlich, dass das erste Assimilationsproduct von Kohlensäure und Wasser überhaupt nie Stärke sei.

21. Ein merkwürdiger und bis jetzt völlig unerklärlicher Zusammenhang besteht zwischen dem Stengel- und dem Blattwachsthume und gewissen Wurzelfunctionen: bei der Cultur in kalkhaltigem Wasser und in vollem Tageslichte verhalten sich entwurzelte Keimpflanzen der Feuerbohne zu nicht entwurzelten wie Zwerge zu Riesen. Auch nach frühzeitiger Entfernung der Endknospen werden die Blätter wurzelloser Pflanzen selbst in vollem Tageslichte selten gegen 6 cm breit, das epikotyle Stengelglied erreicht kaum je eine Länge von 10 cm, und die Knospen in den Achseln der Keimblätter kommen nie zur Entwickelung. In festem lehmigen Boden bleiben die Primordialblätter viel kleiner als bei Schwesterpflanzen in kalkhaltigem Wasser oder in lockerer Erde. Die Stengel entwurzelter Pflanzen sind, so weit sich Wurzelansätze bildeten, nach unten keilig verdickt, die Rinden und Markzellen häufig in radialer Richtung gestreckt und durch tangentiale Wände getheilt.

22. Aeltere, aber noch frische Blätter von Trieben sorgfältig entwurzelter Stecklinge der Bruchweide (Salix fragilis) sind (mit Ausnahme der Spaltöffnungszellen) stärkearm oder selbst stärkefrei, werden aber sehr stärkereich, wenn sie während einiger Stunden in einer 6—8 p. c. kohlensäurehaltigen Atmosphäre dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden. Dasselbe ist der Fall bei älteren Blättern kümmerlicher Triebe, welche sich unterhalb einer im Frühjahre angelegten Ringwunde aus gestutzten Syringazweigen entwickeln. Es dürfte dies vielleicht ein Fingerzeig dafür sein, dass die räthselhaften Beziehungen zwischen gewissen Wurzelfunctionen und dem Stengel- und Blattwachsthume durch die Rinde vermittelt werden. (Landw. Vers.-St. **23**. 123.)

Ueber die Verwendung des Ammoniumeisensulphates zum sogen. Verstählen von zum Kunstdrucke bestimmten Kupferplatten, von R. Böttger. Vf. hat vor einer Reihe von Jahren das Verfahren, metallisches Eisen von ungewöhnlicher (Stahl-) Härte auf galvanischem Wege aus gewissen Eisendoppelsalzen abzuscheiden, entdeckt, und empfahl insbesondere das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak als am geeignetsten hierzu (1876. 684); man bediente sich deshalb seit dieser Zeit fast durchgehends nur dieses Salzes und erzielte damit in der That auch ganz erwünschte Resultate, konnte indess nicht vermeiden, dass während des Gebrauches eine conc. Lösung dieses Salzes in der Zersetzungszelle sich trübte und durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft ein gelbliches, in Wasser unlösliches basisches Salz sich abschied, was zu mancherlei Störungen Veranlassung gab. Diesen Uebelstand hat Vf. jetzt dadurch beseitigt, dass er sich folgender Bereitungsweise bedient: Man löst 100 Gwthle. des genannten Doppelsalzes, gemischt mit 50 Thln. Salmiak, in 500 Thln. destillirten Wassers, unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, bei einer Temperatur von ca. 60 bis 80°C. auf, bedient sich als Anode einer blanken Eisenplatte von der gleichen Grösse der zu verstählenden Kupferplatte, und sieht dann bei Anwendung einer aus zwei oder drei Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie die Kupferplatte innerhalb weniger Minuten sich mit einer silberglänzenden dünnen Schicht Eisens bekleiden. (Jahresber. d. phys. V. z. Frankf. a. M. 1876/77. 18.)

Darstellung antiseptischer Verbandsmittel: Carbolgaze, Benzoëgaze, Salicylgaze, von P. Bruns. Die Lister'sche Carbolgaze wird bekanntlich in der Art hergestellt, dass man Gazestoff in eine heisse Mischung von 1 Thl. reiner Carbolsäure mit 5 Thln. Harz u. 7 Thln. Paraffin taucht und dann in mehrfacher Lage zwischen zwei Rollen hindurchpresst. Hierzu bedarf es besonderer Maschinen. Bruns stellt nun diese Carbolgaze in einfacherer Weise dar und verbraucht dazu eine dünnflüssige, kalte weingeistige Lösung, welche von dem Baumwollengewebe leicht aufgenommen wird. 1 Kilo entfettete (?) Gaze (ca. 25 m) erfordert ca. 2,5 l jener Flüssigkeit, bestehend aus 100,0 g Carbolsäure, 400,0 g gepulvertem Colophonium, 40,0 g Ricinusöl, 2 l Weingeist. Zuerst wird das Colophon in dem Weingeiste gelöst, dann die Carbolsäure zugesetzt etc. In diese Flüssigkeit wird die Gaze eingetaucht u. darin wiederholt umgedreht, einige Minuten lang mit den Händen (wohl besser mit einem Holzpistill) geknetet etc., um eine gleichmässige Durchtränkung zu erreichen. Durch Aufspannung in horizontaler Lage wird das Gewebe getrocknet, was in einer halben Stunde geschehen sein kann. Diese Bruns'sche Carbolgaze (eine 10 proc.) ist viel weicher und schmiegsamer als die Lister'sche Gaze (welche 6—7 proc. ist) und ist frei von Paraffin, welches in vielen Fällen auf die Haut reizend wirkt. Der Preis pro Meter der in der Klinik, z. B. vom Krankenwärter, zubereiteten Carbolgaze kommt, das Meter Gaze zu 18 Pfg. angenommen, auf ungefähr 25 Pfg. oder 0,25 Mk. Die Lister'sche Carbolgaze wird zu 35—45 Pfg. pro Meter gekauft. Die Bruns'sche Carbolgaze kann nach dem Gebrauche durch Auskochen in stark verdünnter Aetzlauge gereinigt und

dann auf's Neue mit der antiseptischen Flüssigkeit getränkt werden. Einen Ersatz für die Benzoësäure-, Salicylsäure- etc. Watte, welche wegen ihres unangenehmen, Hustenreiz verursachenden Stäubens beim Gebrauche den damit hantirenden Arzt incommodirt, hat Bruns ebenfalls aufgesucht. Der von Thiersh vorgeschlagene Glycerinzusatz soll das Stäuben nicht genügend verhindern. Bruns schlägt einen Zusatz von 3—4 Thln. Ricinusöl zu 10 Thln. Benzoësäure vor, so dass die 10 procent. Benzoëgaze pro Meter höchstens 1,0 g des Oeles enthält, selbst auch einen geringen Zusatz von Harz. — Die Benzoëgaze wird in ähnlicher Weise wie die Carbolgaze dargestellt. Zur Imprägnation von 1 Thl. Gaze gehören 2,5 Volumthle. der Benzoësäureflüssigkeit, also zur Darstellung einer 5 proc. Gaze eine 2 proc. Lösung, einer 10 proc. Gaze eine 4 proc. Lösung. Zur Darstellung der 5 procent. Benzoëgaze wird 1 Kilo entfetteter Gaze mit 2,5 l einer Lösung von 50,0 g Benzoësäure, 20,0 g Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophon ana 10,0 g) in 2,43 l (2430 ccm) Weingeist getränkt. Zur Darstellung der 10 proc. Benzoëgaze wird 1 Kilo fettfreier Gaze mit einer Lösung von 100,0 g Benzoës., 40,0 g Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophon ana 20,0 g) in 2,36 l (2360 ccm) Weingeist getränkt. — Die Salicylgaze wird in gleicher Weise dargestellt, nur dass man an Stelle der Benzoësäure Salicylsäure setzt. (Pharm. Centralh. 19. 345.)

Ueber natürliche und künstliche Salicylsäure, von J. Williams. Bei Vergleichung der natürlichen, vom Verf. selbst aus dem ätherischen Wintergrünöle (von Gaultheria procumbens) gewonnenen Salicylsäure mit der besten Qualität künstlicher, mittels Carbolsäure bereiteter Säure haben sich Differenzen ergeben, die den Vf. zu der Annahme berechtigen, dass beide Säuren doch wohl nicht als identisch angesehen werden können. Er will diese Unterschiede kurz namhaft machen. Schon beim Umkrystallisiren der künstlichen Säure bemerkt man, dass sie sich nicht so verhält, wie die natürliche, denn sie schiesst weniger in einzelnen Krystallen, als in verwirrten krystallinischen Massen an, von denen einige mehr nadelförmig als die anderen sind. Lässt man kochendes Wasser darauf einwirken, so bedarf z. B. 1 g der natürlichen Säure fast 100 g desselben, die künstliche nur 60 g. Setzt man zu diesen heissen Lösungen etwa $^1/_5$ Weingeist, so schiesst die natürliche Säure beim Erkalten in einzelnen, nicht zusammenhängenden Krystallen an; die künstliche liefert ein Netzwerk feiner Nadeln, von denen die Mutterlauge einfach durch Umkehren des Gefässes abgegossen werden kann. Weitere Forschungen ergaben nun als Resultat, dass die künstliche Säure von einem anderen Körper begleitet, und dass, wenn dieser beseitigt ist, sie mit der natürlichen vollständig übereinstimmt. Es wurde nämlich die Säure in heissem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalk gesättigt, der beim Erkalten ausgeschiedene salicylsaure Kalk wiederholt umkrystallisirt, bis er weiss erschien, dann mit Salzsäure zersetzt und die dadurch in Freiheit gesetzte Salicylsäure ebenfalls umkrystallisirt. Sie stimmte nunmehr vollständig mit der natürlichen Säure überein. Die vom salicylsauren Kalk getrennte Mutterlauge lieferte durch Verdunsten noch einen Theil davon; alsdann mit Salzs. versetzt, erhielt man aus derselben eine von der Salicyls. ganz verschiedene Säure, welche Vf. Anfangs für Paraoxybenzoësäure hielt, allein sie war anderer Natur, denn sie krystallisirte in silberglänzenden Blättchen, löste sich leichter in heissem und kaltem Wasser als die Salicylsäure, aber weniger als die Paraoxybenzoësäure, gab mit Eisenchlorid nicht den gelben, für letztere Säure charakteristischen Niederschlag, sondern die Purpur-Reaction der Salicylsäure. Letzteres Verhalten lässt vermuthen, dass der fraglichen Säure noch ein wenig Salicylsäure anhing, da bekanntlich jene Purpur-Reaction für die Salicylsäure sehr empfindlich ist. Die fragliche Säure dürfte 15 bis 25 p c. der künstlichen Salicylsäure betragen; über ihre wahre Natur vermag Vf. aber noch keinen bestimmten Ausspruch zu thun. (Pharm. Centralh. 19. 348.)

Zink in Mineralien nachzuweisen, von Alb. Leeds. Es giebt eine Menge zinkhaltiger Mineralien wie Moresnetit, Jeffersonit, Franklinit, Tephroit etc., welche, mit Kobaltlösung befeuchtet und auf Kohlen geglüht, weder die charakteristische grüne Farbe der Zinkverbindungen noch den weissen, in der äusseren Flamme flüchtigen Beschlag geben. Wird diesen fein pulverisirten Mineralien 1 Thl. kohlensaures Natron zugemischt, so tritt ein schwacher Beschlag ein; mit Soda und einem Theil geschmolzenen Chlornatrium erhitzt geben diese Mineralien nicht allein einen intensiven Beschlag auf Kohle, sondern derselbe geht mit Kobaltlösung übergossen ins Grüne über. Auf Kohle mit Chlornatrium allein geschmolzen, entsteht ein Beschlag, welcher durch Kobaltlösung jedoch nicht grün wird. Nach einem Zusatze von gleichen Theilen Mineral trat eine schöne grüne Färbung ein und wurde die Reaction intensiver, wenn eine Mischung von Jodkalium und Chlornatrium angewandt wurde. Das sich bildende Zinkchlorid schmilzt leichter, verflüchtigt sich eher als das Zinkoxyd und ist aus diesem Grunde bei den zinkarmen Mineralien anzuwenden. (Amer. Chemist 1877. 325; Arch. Pharm. [3] 13. 167.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 44. **Chemisches** 30. October 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Ciamician, Ueber den *Einfluss der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen.* Vf. hat die meisten flüchtigen Metalloïde u. von den Metallen Quecksilber und Natrium in dieser Hinsicht untersucht und gelangte zu folgenden Resultaten: Die Spectren der Elemente der Halogengruppe werden durch verschiedene Druck- und Temperaturverhältnisse sehr verändert, sowohl in Betreff der Anzahl als auch der Intensität ihrer Linien. Man kann daher bei jedem Elemente mehrere Spectra — Partial-Spectra — die den verschiedenen Druckintervallen entsprechen, unterscheiden, aus welchen man dann das vollständige Spectrum des Elementes construiren kann. Einige Linien aber erweisen sich als unveränderlich und stellen, da sie fast bei jedem der drei Elemente andere sind, die charakteristischen Linien des betreffenden Elementes dar. Durch das Studium der veränderlichen Linien gelangt man zu folgenden Beziehungen der Partial-Spectren verschiedener Elemente untereinander: Das Spectrum des verdünnten Bromdampfes wird dem des Chlors um so ähnlicher, je weiter man die Verdünnung treibt, während jenes des verdichteten Bromdampfes dem Spectrum des Jodes am besten vergleichbar erscheint. Umgekehrt giebt das Jod nur dann ein dem Brom entsprechendes Spectrum, wenn man mässig verdünnten Joddampf zum Vergleiche nimmt; giebt man demselben eine sehr geringe Dichte, so tritt die Aehnlichkeit mit dem Brom zurück, und die Verwandtschaft zum Chlorspectrum macht sich geltend. Das Spectrum des stark verdichteten Joddampfes aber lässt sich mit keinem der anderen Halogenen-Spectra gut vergleichen. Das Chlor seinerseits giebt bei der Verdichtung ein Spectrum, welches sich mit dem des verdichteten Brom- u. des mässig verdünnten Joddampfes gut homologisiren lässt, während das Spectrum des verdünnten Gases zum Vergleiche mit keinem der Spectren der anderen Halogene passt. Fasst man aber bei jedem Elemente dieser Gruppe alle Linien, die in seinen verschiedenen Spectren (Partial-Spectren) zerstreut auftreten, zum vollständigen Spectrum zusammen, so entsprechen sich in den so erhaltenen drei vollständigen Spectren alle Linien auf das Vollkommenste, indem vom Chlor zum Jod die Wellenlänge der homologen Linien abnimmt. Betreffs der Verbreiterung der Linien in den Spectren der Halogene ergiebt sich, dass bei der Verdichtung des Gases oder Dampfes, die während eines gewissen Druckintervalles prädominirenden Linien seines Spectrums, ohne Rücksicht auf ihre Intensität, am wenigsten verbreitert und verschwommen erscheinen, während die bei diesem Drucke und dieser Temperatur am meisten veränderlichen Linien die stärkste Verbreiterung erfahren.

Das Verhalten der Spectren verschiedener Elemente bei hohem Drucke ist ein sehr verschiedenes, und aus dem Vergleiche der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate mit jenen der Wüllner'schen Arbeiten geht hervor, dass bei hohem Drucke und hoher Temperatur sich gerade die Spectren derjenigen Elemente am meisten u. leichtesten verändern, welche durch eine grosse chemische lebendige Kraft ausgezeichnet sind (H, Na, O, Cl, Br, J), während jene Elemente, die eine schwächere Affinität besitzen, am wenigsten veränderliche Spectren geben; und zwar bestehen diese Veränderungen in der Verbreiterung der Linien

und in dem Auftreten eines continuirlichen Spectrums. Dabei ist noch zu bemerken, dass bei Metalldämpfen (H, Na, Hg) vornehmlich die Verbreiterung der Linien, während bei den Metalloïden mehr das continuirliche Licht vorwaltet. (Wien. Anz. 1878. 158.)

H. W. Vogel, Ueber die *Verschiedenheit der Absorptionsspectren eines und desselben Stoffes*. Antwort auf die Bemerkungen von J. Moser S. 673. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1562.)

3. Anorganische Chemie.

K. List, Darstellung einer Reihe *magnetischer Verbindungen* von der allgemeinen Formel RO,Fe_2O_3 oder RFe_2O_4: *Calciumferrat*, CaO,Fe_2O_3, *Magnesiumferrat*, MgO,Fe_2O_3, *Nickeloxydulferrat*, NiO,Fe_2O_3, *Kupferoxydferrat*, CuO,Fe_2O_3, Manganoxydulferrat u. Zinkferrat. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1512.)

Ph. de Clermont und **J. Frommel**, Ueber die *Dissociation der metallischen Sulphide*. Ausführlicher Bericht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 150; C.-Bl. 1878. 353.)

G. St. Johnson, Ueber *Ammoniumtrijodid*. (J. Chem. Soc. **33**. 397; C.-Bl. 1878. 627.)

A. E. Menke, Darstellung von *Salzen des Stickoxyduls*. (J. Chem. Soc. **33**. 401; C.-Bl. 1878. 609.)

C. F. Cross u. **S. Suguira**, *Einwirkung der Halogene bei hoher Temperatur auf Metalloxyde*. (J. Chem. Soc. **33**. 405; C.-Bl. 1878. 610.)

W. W. Fisher, Ueber *Mangantetrachlorid*. (J. Chem. Soc. **33**. 409; C.-Bl. 1878. 627.)

4. Organische Chemie.

N. Menschutkin, *Aetherification primärer Alkohole*. Ergänzung und Berichtigung früher (1877) erhaltener Resultate. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1507.)

P. Tönnies, Ueber die *Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe*. Hierbei entstehen Additionsproducte von N_2O_3. *Furfurbutylen* liefert $C_8H_{10}O.N_2O_3$, *Phenylbutylen* $C_{10}H_{12}.N_2O_3$. Von beiden wurden die Chlorwasserstoff- und Platindoppelverbindungen dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1511.)

J. Guareschi, Ueber *Aethylidendisulphosäure*, $CH_3.CH.(SO_3H)_2$. Dieselbe wird durch Oxydation des Thialdins und des Thialdehyds mittels Kaliumpermanganat erhalten. Verf. hat verschiedene Salze derselben dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1692.)

E. Schmidt u. **J. Berendes**, Zur Kenntniss der *flüchtigen Säuren im Crotonöle*. (Arch. Pharm. [3] **13**. 213; C.-Bl. 1877. 418.)

W. v. Miller, Ueber *Angelicasäuren* verschiedenen Ursprunges. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1526.)

A. Pinner und **Fr. Klein**, *Umwandlung der Nitrile in Imide*. 4. Mitth. (vergl. S. 436.) *Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Blausäure*. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine gut abgekühlte Auflösung von absoluter Blausäure in absolutem Weingeiste entsteht neben Salmiak, Chloräthyl und Ameisensäureäther eine flüssige Verbindung von der empirischen Formel $x\,C_3H_4O$, welche durch Digestion mit Ammoniak leicht in die krystallinische Verbindung $C_6H_{12}NO_2$ übergeführt werden kann. Eine nähere Untersuchung ergab, dass erstere als der Aethyläther $C_6H_{11}O_2(OC_2H_5)$ und letztere als das Amid, $C_6H_{11}O_2NH_2$, einer Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$ zu betrachten ist. Aufschluss über die Natur der Säure gab die parallele Untersuchung der Einwirkung von Salzsäure und Blausäure auf Isobutylalkohol, wobei man die entsprechenden Verbindungen, den Aether $C_{14}H_{28}O_4$, das Amid $C_{10}H_{21}NO_2$ und die Säure $C_{10}H_{20}O_4$ erhielt. Die beiden Säuren unterscheiden sich demnach durch C_4H_8, d. h. während in der ersten zwei Aethylgruppen vorhanden sind, befinden sich in der letzteren zwei Isobutylgruppen. Beide Säuren sind einbasisch, besitzen also nur ein Carboxyl und es liegt auf der Hand, dass die Bildung derselben, wenn man die Aether- oder Amidbildung als unwesentlich ausser Rechnung lässt, nach folgenden Gleichungen stattfinden muss:

$$2HCN + 2C_2H_6O + 2H_2O = C_6H_{12}O_4 + 2CH_3$$
$$2HCN + 2C_4H_{10}O + 2H_2O = C_{10}H_{20}O_4 + 2NH_3.$$

Den einfachsten Ausdruck für beide Säuren geben die Formeln

$$CH(OC_2H_5)_2—COOH \text{ und } CH(OC_4H_9)_2—COOH,$$

und es wäre somit die eine die *Diäthylglyoxylsäure*, die andere die *Diisobutylglyoxylsäure*. Das Natriumsalz der ersteren ist bereits von Geuther und Fischer (1864) durch Erhitzen von C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat dargestellt worden.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Cyan. Hierbei entsteht in hervorragender Menge das *salzsaure Salz des Oximidoäthers*, $CH(OC_2H_5)NH—CH(OC_2H_5)NH$, und in secundärer Reaction Chloräthyl, Ameisensäureäther und Urethan.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Propionitril. Hauptproduct ist das salzs. Salz des *Propionimidoamids* oder *Propionamidins*, $C_2H_5C(NH)NH_2$, aus welchem sich durch Behandlung mit Kalilauge ein Oel abscheiden liess, das wahrscheinlich das Propionimido-

amid selbst ist, also das erste bis jetzt bekannte nicht substituirte Imidioamid der Fettreihe. Auch aus Acetonitril liess sich ein analoger Körper gewinnen, der noch genauer untersucht werden soll. (Ber. Chem. Ges. 11. 1475.)

P. Lohmann, Ueber die *Einwirkung von Salzsäuregas auf β-Cyannaphtalin u. Alkohol.* Hierbei entsteht der salzs. *β-Naphtimidoäthyläther*, $C_{10}H_7C(NH)(OC_2H_5)HCl$, welcher durch Behandlung mit Ammoniak den Naphtimidoäthyläther und durch Digestion mit alkohol. Ammoniak das salzs. β-Naphtimidoamid, $C_{10}H_7C(NH)NH_2.HCl$, ergiebt. — Analog wurde aus Isobutylalkohol, β-Cyannaphtalin und Salzsäure der salzsaure und freie *β-Naphtimidobutyläther*, und aus diesem durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid das β-Naphtimidoacetat, $C_{10}H_7C(NH)OC_2H_3O$, erhalten. (Ber. Chem. Ges. 11. 1485.)

A. Pinner und **Fr. Klein**, Beiträge zur Kenntniss des *Butylchloralcyanhydrates*. Dasselbe giebt mit Ammoniak neben Salmiak und Cyanammonium das krystallinische Monochlorcrotonamid, $C_4H_4ClONH_2$, identisch mit dem von Sarnow dargestellten:

$$C_4H_5Cl_2(OH)CN + 4NH_3 = C_4H_5ClONH_2 + 2NH_4Cl + NH_4CN.$$

Mit Harnstoff entsteht *Monochlorcrotonylharnstoff*, $CO(NH_2)NH.C_4H_5ClO$; mit Acetylchlorid das Derivat $C_4H_5Cl_2(OC_2H_3O)CN$; mit Schwefelsäure das *Amid der Trichloroxyvaleriansäure* oder *Trichlorvalerolactinsäure*, $C_4H_5Cl_2(OH)COONH_2$ (schon von Pinner und Bischoff beschrieben); mit Salzsäure und Alkohol ein krystallinisches Gemenge von *Trichloroxyvaleramid* mit *Trichloroxyvalerimidoäther*. — *Butylchloralhydrat* giebt mit Ammoniumacetat *Trichlorbutylidenimid*, $C_4H_5Cl_3NH$, ähnlich wie nach Fuchs das gewöhnliche Chloralhydrat mit Ammoniumacetat Trichloräthylidenimid giebt. Der Aether der oben erwähnten Trichloroxyvaleriansäure (durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas und Eingiessen der Masse nach 24stündigem Stehen in Wasser erhalten) setzt sich mit starkem alkoholischen Ammoniak direct zu der Verbindung $C_5H_7ClN_2$ um, welche in secundärer Reaction unter Aufnahme von H_2O und Abgabe von NH_3 in $C_5H_5ClNO_2$ übergeht. Die erstere Verbindung sehen die Vff. als das Amid einer Monochlorimidoangelikasäure u. die letztere als das Keton des Monochlorangelaktinsäureamids an. (Ber. Chem. Ges. 11. 1488.)

T. H. Norton und **J. Tscherniak**, Berichtigung über das *Aethoxyacetonitril*. Die Vff. räumen ein, dass diese von ihnen vor Kurzem (S. 612) beschriebene Verbindung identisch ist mit dem von Henry (1873. 453) dargestellten Nitril der Glykolsäure. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 161.)

C. Senhofer, Ueber eine neue *Phenoldisulphosäure und Dihydroxylbenzolmonosulphosäure*. Vf. stellte aus benzoltrisulphosaurem Kalk durch Erhitzen mit Aetzkali auf 150° eine neue Phenoldisulphosäure dar und giebt die Gewinnung u. Eigenschaften derselben, sowie die Beschreibung einiger Salze. Die neue Säure unterscheidet sich von der bis jetzt gekannten Phenoldisulphosäure am schärfsten durch ihr Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali. Während die alte (α) Phenoldisulphosäure mit Aetzkali erst bei 300° schwefelige Säure bildet, liefert die neue (β) schon bei 240° eine Dihydroxylbenzolmonosulphosäure. Auch von dieser Säure giebt Verf. die Darstellungsmethode, Eigenschaften, sowie die Beschreibung mehrerer Salze. (Wien. Anz. 1878. 166.)

C. Brunner, Ueber *Derivate der Toluoldisulphosäure*. Vf. erhielt durch Erhitzen der mittels Phosphorsäure und Vitriolöl dargestellten Toluoldisulphosäure mit Aetzkali eine Kresolsulphosäure und beschreibt die Darstellungsmethode und Eigenschaften derselben, sowie die vieler Salze. Weiter giebt er eine genaue Vorschrift über die Oxydation der Toluoldisulphosäure zu Disulphobenzoësäure, beschreibt letztere gleichfalls mit mehreren Salzen und führt das Kalisalz derselben durch Schmelzen mit Aetzkali in eine Dioxybenzoësäure über, von der er nachweist, dass sie identisch ist mit der auf gleiche Weise von Blomstrand aus α-Toluoldisulphosäure dargestellten, und dass sie bei der trocknen Destillation des Barytsalzes Resorcin liefert. (Wien. Anz. 1878. 166.)

H. Fischli, Zur *Constitution der Dioxybenzole*. Vf. hat Guajacol, $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OH}$, mittels PCl_5 und Nitriren des Productes in Nitroorthochloranisol, $C_6H_3(NO_2){<}^{Cl}_{OCH_3}$, umgewandelt. Die Identität des letzteren wurde festgestellt, indem Verf. aus reinem Phenol Orthochlorphenol bereitete, dasselbe durch Jodmethyl und methylalkoholisches Kali in Orthochloranisol umwandelte und letzteres nitrirte. Durch diese Beobachtung ist das Guajacol und folglich auch das Brenzkatechin als ein Orthoderivat charakterisirt, da ja das Orthochlorphenol durch glatte Reactionen mit dem flüchtigen Nitrophenol und dem Griess'schen, bei 99° schmelzenden Orthophenylendiamin verknüpft ist. Da andererseits das Hydrochinon durch zahlreiche Uebergänge als ein Glied der Parareihe charakterisirt ist, so ist dadurch auch die Stellung des Resorcins als eines Metaderivates erwiesen. (Ber. Chem. Ges. 11. 1461.)

A. W. Hofmann, Ueber *Farbabkömmlinge der Pyrogallussäureäther*. Wird Pyrogallussäuredimethyläther mit alkoholischem Kali und Kohlenstoffsesquichlorid (C_2Cl_6) versetzt oder auch die krystallinische Natriumverbindung des Pyrogallussäuredimethyläthers mit trocknem Sesquichlorid gemischt und das Gemenge dann in einem geschlossenen Rohre auf 160—170° erhitzt, so entsteht eine prächtig blau gefärbte Verbindung. Versetzt man diese

mit (nicht überschüssiger) Salzsäure, so verschwindet die blaue Farbe und geht in lichtes Rosenroth über, worauf sich aus der Lösung nach einiger Zeit braungelbe Nadeln absetzen, welche die Säure des blau gefärbten Kalisalzes sind. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man diese Säure in Form haarfeiner orangegelber Nadeln. Sie giebt mit Basen blau gefärbte Salze. Versetzt man die Lösung derselben mit überschüssigem Alkali, so werden die Salze in blauen Flocken niedergeschlagen, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Auf Zusatz von Wasser gehen sie wieder in Lösung über. Versetzt man die wässerige Lösung der Salze mit einem Ueberschusse von Mineralsäure, so löst sich die ausgeschiedene Säure alsbald mit schön carmoisinrother Farbe auf. Dasselbe Verhalten zeigt auch die bereits ausgeschiedene Säure. Die rothe Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau; die Farbe verändert sich nicht beim Erkalten, geht aber auf Zusatz von Wasser wieder in Roth über. Diese gelbe Säure ist identisch mit dem Farbstoffe, welchen Liebermann vor einigen Jahren (1876. 310) *Eupitton* genannt hat. Die hier beschriebene Darstellungsweise liefert Anhaltepunkte zur Feststellung der chemischen Natur des Körpers. Es ist bekannt, dass das Kohlenstoffsesquichlorid bei Einwirkung der Alkalien in Oxalsäure übergeht, und der Gedanke muss daher unwillkürlich an der von Kolbe und Schmidt entdeckten Umwandlung des Phenols in Rosolsäure haften. Nach den neuesten Untersuchungen darf man die Bildung der Rosolsäure par excellence als nach der Gleichung $3\,C_6H_6O + CO_2 = C_{19}H_{14}O_3 + 2\,H_2O$ erfolgt gelten lassen. Nimmt man an, dass der Dimethylpyrogallussäureäther eine ähnliche Umwandlung erleidet, so bilden sich die gelben Krystalle nach der Gleichung $3\,C_8H_{10}O_3 + CO_2 = C_{25}H_{26}O_9 + 2\,H_2O$. Die Formel $C_{25}H_{26}O_9 + 2\,H_2O$ stimmt in der That genau mit den analytischen Daten, welche Liebermann seiner Zeit gegeben hat. Hiernach könnte man die Eupittonsäure als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure auffassen, $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$. Für diese Auffassung spricht auch die Thatsache, dass diese Säure, ähnlich wie die Rosolsäure, durch Einwirkung von Ammoniak in Rosanilin umgewandelt werden kann, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 160 bis 170° einen in prachtvollen breiten, oft zolllangen Nadeln krystallisirenden farblosen basischen Körper giebt, welcher durch seine Eigenschaften durchaus an das Rosanilin erinnert, und diese Analogie wurde auch durch die Analyse bestätigt, so dass man für seine Entstehung die Gleichung

$$C_{25}H_{26}O_9 + 3\,H_3N = C_{25}H_{29}N_3O_6, H_2O + 2\,H_2O$$

hat. Die Bildung dieses neuen rosanilinartigen Triamins bestätigt also die Rosolsäurenatur der Eupittonsäure und die neue Base ist demnach als ein sechsfach methoxylirtes Pararosanilin, $C_{19}H_{11}(OCH_3)_6N_3, H_2O$, anzusprechen. (Ber. Chem. Ges. II. 1455.)

L. v. Barth, Ueber *Thymooxycuminsäure*. Durch Oxydation des Thymols mit schmelzendem Kali werden eine Anzahl von Säuren, theils schon bekannte, theils neue, gebildet. Von den letzteren wird eine, die Thymooxycuminsäure, näher beschrieben. Sie krystallisirt in langen dünnen wasserfreien Nadeln, schmilzt bei 143° und hat die Formel $C_{10}H_{12}O_3$. Sie ist einbasisch und bildet wohl charakterisirte Salze, von denen mehrere zur Controle der Formel dargestellt und analysirt wurden. Ihr Aethyläther ist ebenfalls krystallisirt. Mit Eisenchlorid giebt sie keine farbige Reaction. Beim weiteren Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert sie Oxyterephtalsäure und weiterhin Oxybenzoësäure. Das entsprechende Phenol durch Abspaltung von Kohlensäure daraus darzustellen, gelang nicht. (Wien. Anz. 1878. 165.)

W. Schaumann, Ueber das *Paraxylidin*. Jannasch erhielt 1874 durch Reduction des Mononitroparaxylols (Zinn und Salzsäure) als Hauptproduct ein festes chlorhaltiges Xylidin und nur in geringer Menge eine flüssige Base. Vf. hat letztere näher untersucht. Er ging dabei von dem festen Paraxylol (Schmelzp. +15°, Sdp. 136—137°) aus, verwandelte dasselbe wie Jannasch in Mononitroparaxylol und reducirte es mittels Eisenfeile und Essigsäure; das essigsaure Salz der Base wurde dann in das schwefelsaure übergeführt und dieses durch kohlens. Natrium zersetzt. Das so erhaltene Paraxylidin bildet eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit vom Siedep. 220—221°. Es giebt mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, von denen das schwefelsaure, salzsaure, salpetersaure und oxalsaure und ausserdem das Oxalparaxylidid, Acetparaxylidid und Nitracetparaxylidid dargestellt wurden. (Ber. Chem. Ges. II. 1537.)

Ch. Girard und **Caventou**, Ueber die *Einwirkung von Azoxybenzid und Azobenzid auf primäre, secundäre und tertiäre Monamine*. Vf. erinnert daran, dass sich bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf salzs. Anilin bei Gegenwart von Eisen mehrere Farbstoffe (Gemenge von Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$, und Triphenylenamin, $C_{18}H_{13}N_3$, etc.) bilden. Um diese Körper in reinem Zustande zu erhalten, muss man eines der folgenden Verfahren anwenden:

1. Einwirkung von Arsensäure auf Anilin: $3(C_6H_5NH_2) - 6H = C_{18}H_{15}N_3$;
2. Einwirkung von Amidoazobenzol auf reines Anilinchlorhydrat:
$$C_6H_5N{-}N = C_6H_4(NH_2) + C_6H_5NH_2HCl = C_{18}H_{15}N_3 + NH_3HCl;$$
3. Einwirkung von Azoxybenzid auf reines Anilinchlorhydrat:
$$(C_6H_5)_2N_2O + C_6H_5NH_2.HCl = C_{18}H_{15}N_3 + H_2O.$$

Der blaue Farbstoff, welcher von Dechend und Wichelhaus durch Einwirkung von Nitro-

benzol auf Diphenylamin erhalten wurde, bildet sich leicht bei der Einwirkung von Azobenzid auf Anilinchlorhydrat:

$$2(C_{12}H_{10}N_2) + C_6H_5NH_2,HCl = C_{12}H_{12}N_2 + C_{12}H_{12}N_2 + NH_2,HCl.$$

Bei dieser Reaction entsteht eine gewisse Menge Hydrazobenzid, welches sich, wie man weiss, beim Erwärmen in Azobenzid u. Anilin zersetzt: $2(C_{12}H_{12}N_2) = C_{12}H_{10}N_2 + 2C_6H_7N$. Diese letzteren Producte treten in der That bei dieser Reaction als Endproducte auf. Während durch Einwirkung von Azoxybenzid auf salzs. Diphenylamin oder Methyldiphenylamin substituirte Farbstoffe von der Art des Violanilins entstehen, erhält man mit Azobenzid u. salzs. Diphenylamin oder Aethyldiphenylamin eine andere Reihe von Farbstoffen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 147.)

Osc. Jacobsen, Ueber die *Oxydation der Metaxylolsulphamide*. Bemerkung in Bezug auf die Arbeiten von Ilss und Remsen 1878. 472. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1529.)

Osc. Jacobsen und **E. Weinberg**, Ueber eine *Dibrommetaxylolsulphonsäure*. Nachdem Weinberg vor Kurzem (S. 546) aus dem Monobromxylol die Monobrom-α-Metaxylolsulphonsäure dargestellt hat, ist es den Vff. gelungen, auch aus dem Dibrommetaxylol eine Sulphonsäure, $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3H$, zu erhalten. Es wurden davon das Barium- und Natriumsalz, das Chlorid und das Amid dargestellt. Versuche über die Constitution führten zu der Ansicht, dass in dieser Säure die Sulphongruppe sich zu den beiden Methylgruppen in der Orthostellung befindet. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1534.)

S. M. Losanitch, Ueber die *Einwirkung von Kaliumhydrat auf Tetranitrodiphenylharnstoff* (vgl. 1877. 391). Hierbei bildet sich ein Körper von braunrother Farbe, der sich beim Kochen in ein grünes, glänzendes, schweres, krystallinisches Pulver verwandelt. Dasselbe löst sich theilweise in Alkohol mit gelber Farbe unter Zersetzung auf (worüber später berichtet werden soll) und hat die Formel eines *Tetranitrodiphenylkaliumcarbamids*, $CO<^{NK.C_6H_3(NO_2)_2}_{NK.C_6H_3(NO_2)_2}$; es zersetzt sich in Berührung mit Wasser in *Dinitranilin*, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, und mit Säuren in *Tetranitrodiphenylharnstoff*:

$$CO[NK.C_6H_3(NO_2)_2]_2 + H_2SO_4 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2 + K_2SO_4.$$

Ein geringer Theil der Kaliumverbindung zersetzt sich auch hier im Sinne der ersten Gleichung. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1539.)

J. Stenhouse und **Ch. E. Groves**, Zur Geschichte der Naphtalinreihe. II. *β-Naphtochinon*. (J. Chem. Soc. **33**. 415; C.-Bl. 1878. 658.)

E. Fischer, Ueber *Chlorverbindungen des Naphtalins*. Bemerkung gegen Atterberg. S. 614. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1411.)

H. Gal und **Etard**, Ueber die *Einwirkung von Barytwasser auf Strychnin*. Hierbei entstehen bei 130° zwei Basen, das Dihydrostrychnin, $C_{21}H_{26}N_2O_4$, und das Trihydrostrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_5$, welche sehr charakteristische Eigenschaften haben; insbesondere reduciren sie Silbernitrat unter Bildung eines Silberspiegels und werden durch Bromwasser oder Goldchlorid violet gefärbt. Die sauren Tartrate dieser Basen, welche analysirt wurden, sind schön krystallisirte Salze. Beide Basen krystallisiren und sind weniger bitter als Strychnin. Zwischen ihnen u. dem Oxy- und Dioxystrychnin von Schützenberger walten Beziehungen ob, auf welche Vf. bald zurückkommen wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 146; C. r. **87**. 362.)

C. Kosmann, Ueber die *Umwandlung des Morphins in Glykose*. Vf. hat diese Umwandlung durch Einwirkung von übermangans. Kali bewirkt. Zugleich mit der Glykose, welche nur durch das Verhalten zu Fehling'scher Flüssigkeit charakterisirt wurde, bildete sich salpetrige Säure. Vf. ist der Ansicht, dass ausser diesen beiden Körpern kein anderes Product entsteht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 145.)

O. Hesse, Zur Kenntniss der *Loturrinde* von Symplocos racemosa. Vf. entdeckte darin drei Alkaloide, welche er *Loturin*, *Colloturin* und *Loturidin* nennt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1542.)

O. Hesse, Notizen über einige *Chininsurrogate*. Vf. bespricht zuerst die Darstellung und Zusammensetzung des *Ditains* aus *Alstonia scholaris* syn. *Echitis scholaris*, ferner das *Alstonamin* von der Rinde *Alstonia spectabilis* (auf Java Poclé genannt), sowie das jetzt von ihm aufgefundene *Crossopterin* aus *Crossopteryx Kotschyana* (Fenzl) syn. *Crossopteryx febrifuga* (Arzelius). (Ber. Chem. Ges. **11**. 1546.)

O. Hesse, Bemerkungen zu Rice's Mittheilung über *Chinaalkaloide*. Dieselben beziehen sich auf eine von Rice unter dem Titel: „Our present knowledge of the cinchona alkaloids" in dem amer. Journ. „New Remedies" veröffentl. Abhandl. (Ber. Ch. Ges. **11**. 1549.)

W. Kelbe, Ueber *Naphtylphosphor- und -arsenverbindungen*:

Naphtylphosphorige Säure, $PO.H.OH.C_{10}H_7$,
Diäthylnaphtylphosphin, $P(C_2H_5)_2C_{10}H_7$,
Triäthylnaphtylphosphoniumjodid, $P(C_2H_5)_3(C_{10}H_7)J$,
Dinaphtylphosphinsäure, $PO(OH)(C_{10}H_7)_2$,
Naphtylarsinsäure, $AsO(OH)_2(C_{10}H_7)$.

(Ber. Chem. Ges. **11**. 1499.)

Ch. Tanret, Ueber das *Pelletierin*. Vf. giebt weitere Mittheilungen über dieses Alkaloid (vergl. S. 503). Um dasselbe in reinem Zustande darzustellen, destillirt man die ätherische Lösung in einem Wasserstoffstrome und erwärmt den Rückstand auf 130—140°, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln. Hierauf erhitzt man stärker und sammelt das zwischen 180° und 185° Uebergehende. Das so gewonnene reine Pelletierin ist farblos, färbt sich aber an der Luft rasch. Seine Dichte ist 0,999 bei 0° und 0,985 bei 21°. Es ist sehr löslich in Wasser, dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts $[\alpha]j = +8°$. Es giebt mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine ebenso intensiv grüne Färbung wie der Alkohol unter gleichen Bedingungen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{13}NO_2$. Dampfdichte gefunden 4,66 (ber. 4,81). Hieran knüpft Vf. Mittheilungen über die Ausbeute aus der Rinde von verschiedenen Theilen der Pflanze. (C. r. **87**. 358.)

C. Etti, Ueber das *malabarische Kinogummi* und eine daraus zu erhaltende neue Substanz, das *Kinoïn*. Durch Ausziehen mit Aether oder durch Kochen mit verdünnter Salzsäure lässt sich aus der käuflichen Drogue das Kinoïn leicht in farblosen prismatischen Krystallen gewinnen, welche die Formel $C_{14}H_{12}O_6$ besitzen, eine rothe Eisenreaction zeigen u. beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120° zerfallen in Chlormethyl, Brenzkatechin und Gallussäure, welche letztere einen höheren Schmelzpunkt besitzt als die gewöhnliche Gallussäure, derselben aber sonst äusserst ähnlich ist. Dieser Umstand soll noch näher untersucht werden. Beim Erhitzen giebt das Kinoïn unter Wasserabspaltung ein Anhydrid, das identisch ist mit dem Gerbstoffe des Kinogummis, dem Kinoroth. Bei weiterem Erhitzen giebt es nochmals Wasser ab und bildet ein zweites Anhydrid. Für sich destillirt, liefert es vorzugsweise Phenol und Brenzkatechin. (Wien. Anz. 1878. 165)

G. Ledderhose, Ueber *Chitin und seine Spaltungsproducte*. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das salzsaure Glykosamin ($C_6H_{13}NO_5$) in reichlicher Menge krystallinisch aus dem Chitin abgespalten. Neben dem salzsauren Glykosamin tritt die Essigsäure (vielleicht mit geringen Mengen einer dieser nahestehenden höheren Säure) als einziges directes Spaltungsproduct bei dieser Behandlung des Chitins auf. Durch die concentrirte Schwefelsäure wird das Chitin in ein Kohlehydrat (wahrscheinlich auch Glykosamin) und in Essigsäure gespalten. Bei der Lösung des Chitins in concentrirter Salpetersäure entwickelt sich reichlich Essigsäure. Beim Schmelzen des Chitins mit Aetzkali entwickelt sich Wasserstoff und Ammoniak; im Destillate mit verdünnter Schwefelsäure ist reichlich Essigsäure und Butter-Essigsäure vorhanden. Bei der trocknen Destillation des Chitins bildet sich nach Schmidt neben anderen Producten Essigsäure und essigsaures Ammoniak. Der wahre Stickstoffgehalt des Chitins liegt zwischen den Werthen, wie sie nach den Methoden von Will-Varrentrapp und Dumas bei früheren Untersuchungen gefunden wurden. Wahrscheinlich sind die Werthe für den Kohlenstoffgehalt des Chitins bei früheren Bestimmungen wegen unvollkommener Reinheit des Materiales zu hoch gefunden worden. Nach den vorliegenden Erfahrungen über die Zusammensetzung und Spaltung des Chitins muss als wahrscheinlichste Formel desselben die folgende aufgestellt werden: $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$. Die Spaltung des Chitins ist dann nach folgender Gleichung aufzufassen:

$$C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 3H_2O = 2C_6H_{13}NO_5 + 3C_2H_4O_2.$$

Die Versuche über die Eigenschaften des *salzsauren Glykosamins* und seiner Abkömmlinge sind noch nicht abgeschlossen, und Vf. muss den ausführlichen Bericht einer späteren Mittheilung vorbehalten. Vorläufig erwähnt er nur einige der wesentlichsten Resultate. Es gelang ihm bisher, folgende Körper aus dem salzsauren Glykosamin darzustellen:

1. und 2. Das salpetersaure und schwefelsaure Glykosamin wurden durch Behandeln salzsauren Salzes mit salpetersaurem und schwefelsaurem Silber erhalten; beide Körper krystallisiren in feinen Nadeln.

3. Die freie Glykosaminbase konnte bisher nur aus dem schwefelsauren Salze durch Behandeln mit Bariumhydroxyd in der Kälte dargestellt werden. Aus alkoholischer Lösung krystallisirte sie vollständig in grossen Nadeln.

4. Wurde eine ebenfalls in Nadeln sehr leicht aus wässeriger Lösung krystallisirende Bleiverbindung des Glykosamins dargestellt, die wahrscheinlich als ein Doppelsalz von Chlorblei und Glykosamin aufzufassen ist.

Alle diese Verbindungen — das salzsaure Salz mit inbegriffen — haben ein starkes Reductionsvermögen, sind aber nicht mit Hefe direct gährungsfähig. Wegen der noch nicht genügenden Reinheit und Menge des Materiales konnte bisher nur das salzsaure Glykosamin genauer auf die specifische Drehung untersucht werden; als Mittel von mehreren Bestimmungen wurden annähernd 70° Rechtsdrehung gefunden. Die Darstellung von gährungsfähigem Zucker aus einer der angeführten Verbindungen gelang bisher nicht. (Z. f. phys. Chem. **2**. 213.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

O. Nägeli und **G. Loew**, Ueber die *chemische Zusammensetzung der Hefe.* (Ann. Chem. **193**. 323.)

Wold. Schröder, Ueber die *Verwandlung des Ammmoniaks in Harnsäure im Organismus des Huhnes.* Wird das Ammoniak an Kohlensäure oder an Säuren gebunden, die im Kreislaufe leicht zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, dem Huhne per os eingeführt, so erleidet es, wie des Vfs. Versuche zeigen, im Organismus zum grössten Theile eine Umwandlung in Harnsäure. (Z. f. physiol. Chem. 2. 228.)

F. Selmi, *Phosphorhaltige Substanz aus in Weingeist aufbewahrten menschlichen Leichentheilen.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1691.)

H. Schiff, Ueber *Conservirung von Trinkwasser* durch Salicylsäure. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1528.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Goldschmiedt, Ueber *Idrialin.* Vf. giebt zur Wahrung der Priorität eine vorläufige Mittheilung über diese Substanz und findet, dass dieselbe sauerstoffhaltig ist, wie zahlreiche, von ihm ausgeführte Analysen, welche mit den älteren Angaben von Bödecker, Dumas und Laurent übereinstimmen, darthun. Die Formel des Idrialins, welche durch zwei Bromproducte und ein Oxydationsproduct gestützt wird, ist höchst wahrscheinlich $C_{40}H_{28}O$. Eine Dampfdichtebestimmung desselben lässt sich leider nicht ausführen. Das merkwürdigste Verhalten zeigt das Oxydationsproduct beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 280°. Es destillirt ein beinahe farbloses Oel, das im Retortenhalse sofort erstarrt und nach passendem Reinigen sich als eine fette Säure erwies, die bei der Analyse sehr nahe die Zahlen für Stearinsäure lieferte. In der Retorte bleibt eine schwarze, spröde Masse zurück. Diese höchst eigenthümliche Reaction soll noch weiter verfolgt werden. (Wien. Anz. 1878. 165.)

R. Meyer, Analyse der *Mineralquelle „Tenniger Bad" im Somvixer Tobel (Bündner Oberland).* (Ber. Chem. Ges **11**. 1521.)

E. Bechi, Hypothesen über das *Auftreten der Borsäure in den toskanischen Maremmen.* (Atti dei Lincei **2**; Ber. Chem. Ges. **11**. 1690.)

7. Analytische Chemie.

H. v. Jüptner, Ueber eine *neue Methode der quantitativen Untersuchung von Gold- und Silberlegirungen.* Eine neue Methode muss, bei ungefähr demselben Zeitaufwande, eine womöglich grössere Genauigkeit bieten, sie muss so einfach zu bewerkstelligen sein, dass sie auch ein Nichtchemiker mit Leichtigkeit durchführen kann. Endlich erscheint es von besonderem Vortheile, Gold und Silber aus einem Stücke, d. i. mit nur einer zu Grunde liegenden Wägung bestimmen zu können. Von der zuerst ins Auge gefassten Auflösung des Goldes und Trennung desselben vom Silber durch Halogene musste man schon deshalb abgehen, weil sich das hierbei entstehende Chlorsilber (Brom- oder Jodsilber) theilweise in Goldchlorid löst, ganz abgesehen davon, dass das Hantiren mit Chlorwasser oder Brom mit bedeutenden Unannehmlichkeiten verbunden ist, Jod aber sich im Wasser in zu geringen Mengen löst. In Folge dessen kam Vf. darauf, die Trennung von Gold und Silber auf einem Wege zu bewerkstelligen, der, wenn auch im Principe der gegenwärtigen Goldprobmethode sehr ähnlich, doch bedeutende Vortheile vor derselben zu bieten scheint. Statt, wie bisher, mit Silber zu quartiren, legirt man das zu prüfende Metall mit 5—8facher Menge Zink und löst in Salpetersäure. Es löst sich Zink, Silber, Kupfer etc. vollständig und zurück bleibt Gold, die Platinmetalle und etwa Zinn als Oxyd, wenn vorhanden. Das Legiren mit Zink gelingt leicht, und bei sehr niederer Temperatur, so dass hierzu ein gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner, ja eine Weingeistflamme völlig ausreicht. Um die Oxydation des Zinkes zu verhindern, deckt man am besten mit Kolophonium und verhindert ein bedeutendes Steigen der Temperatur. Weiss man, dass weder Platin noch Zinn vorhanden ist, so genügt es zu decantiren, zu trocknen und zu wägen, um den Goldgehalt zu finden. Das zurückbleibende Gold erscheint ähnlich der Rollen- oder Kalkprobe, je nach der Menge des angewendeten Zinkes. Vermuthet man Platinmetalle oder Zinn, so löst man diesen Rückstand in Königswasser, versetzt mit Ammoniak (oder auch Salmiak), um die Platinmetalle zu fällen, vertreibt das freie Chlor durch Kochen, reducirt das Gold mit einer gemessenen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydulammonlösung von bekanntem Gehalte und titrirt das nicht zersetzte Eisenoxydul mit Chamäleonlösung. Die so ermittelte Menge des zur Reduction des Goldes verbrauchten Eisenoxyduls giebt die Menge des Goldes. In der salpetersauren Lösung der Zinklegirung ist alles Silber enthalten, das man mit Kochsalzlösung austitrirt, wobei man, um das Schütteln zu vermeiden und Zeit zu sparen, Kaliumchromat als Indicator anwenden kann. Die Methode der Trennung von Gold und Silber mittels Zink dürfte sich,

da man gegenüber der gegenwärtig üblichen bedeutend an Zeit und Brennmaterial sparen kann, auch im Grossen zur „Goldscheidung" eignen. Beigefügte Resultate thun die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Methode dar. (Wien. Anz. 1878. 161.)

Ch. A. Cameron, *Bestimmung des Bleies als Jodat.* Durch Jodsäure oder durch alkalische Jodate wird das Blei aus seinen Lösungen vollständiger gefällt als durch Schwefelsäure, selbst wenn man in letzterem Falle Alkohol hinzusetzt. Das abgeschiedene Bleijodat wird getrocknet und gewogen. Das Verfahren lässt sich aber auch volumetrisch in folgender Weise ausführen. Man stellt sich eine Normallösung eines löslichen Jodates her und setzt dieselbe in überschüssiger Menge der Bleilösung hinzu; dann wird filtrirt und ausgewaschen und im Filtrate die überschüssige Jodsäure durch Salzsäure und unterschweflige Säure bestimmt. Da es fast unmöglich ist, reine Jodsäure oder reines Kaliumjodat zu erlangen, so muss man die Normallösung mittels einer Lösung von salpetersaurem Blei herstellen. Wegen der geringen Löslichkeit des Bleijodates in alkalischen Chloriden, Jodiden und Bromiden muss man dafür sorgen, dass solche in der Lösung nicht vorhanden sind. Durch Salzsäure wird das Bleijodat rasch zersetzt. (Chem. N. **38.** 145.)

H. Eissfeldt, *Das Scheibler'sche Verfahren zur Bestimmung des Raffinationswerthes u. das Dextran.* Scheibler sagt in seiner Arbeit: „Untersuchung über die Natur der gallertartigen Ausscheidung (sog. Froschlaich), welche bei der Saftgewinnung aus Rüben beobachtet wird" Folgendes: „Das Dextran haftet zweifellos auch vielen Rohzuckern an und bewirkt durch seine bedeutende Rechtsdrehung eine mehr oder weniger unrichtige Polarisation derselben. Ich zweifele heute nicht daran, dass ein von mir früher beobachteter eigenthümlicher Rohzucker, den ich mit Dextrin verfälscht glaubte, ein solcher war, dem viel Dextran anhing." Unter diesem Umstande lohnt es wohl der Mühe zu untersuchen, ob das Dextran unter Anwendung des Scheibler'schen Rendementverfahrens in dem Rbhzucker verbleibt, oder aus demselben mit den übrigen Nichtzuckersubstanzen entfernt wird, zumal da genanntes Verfahren vielfach zur Basis einer eventuellen Fabricatsteuer empfohlen wird und zur Gründung der Reichsversuchsraffinerie in Charlottenburg, sowie zu den darin ausgeführten Arbeiten Veranlassung gegeben hat.

Obwohl die Darstellung des Dextrans, insbesondere dessen Fällung mit Alkohol aus einer wässerigen freie Salzsäure enthaltenden Lösung zu dem Schlusse berechtigt, dass das Dextran in den spirituösen Waschflüssigkeiten beim Rendementverfahren nicht gelöst wird, so konnte man dem Einwande begegnen, dass es sich gegen Essigsäure und bei Gegenwart von Zucker anders verhielte. Es wurden deshalb folgende Versuche ausgeführt: 1. Von einer Dextranlösung wurden 20 ccm bis zu 50 ccm mit Wasser verdünnt, die Lösung polarisirte 0,6°. Von derselben Dextranlösung wurden 20 ccm mit Alkoholessigsäure auf 50 ccm gebracht, das Filtrat polarisirte 0,0° — 2. Von einer anderen Dextranlösung wurden 20 ccm mit Wasser zu 100 ccm verdünnt, die Lösung polarisirte 1,5°, während 20 ccm derselben mit Alkoholessigsäure auf 100 ccm gebracht ein Filtrat lieferten, welches 0,0° polarisirte. Das Dextran war daher bei Zusatz des Alkohols mit Essigsäure (50 ccm auf 1 l des ersteren) völlig ausgeschieden. Sodann wurden 5,21 g Zucker, welche zu 50 ccm in Wasser gelöst 39,9° polarisirten, mit soviel Dextran gemischt, dass sie nunmehr zu 50 ccm gelöst 40,9° polarisirten, es gehörten dazu 0,0675 g Dextran. Eine Mischung von Alkohol zu 70 p. c. pr. Liter mit 50 ccm Essigsäure wurde längere Zeit auf dem Dextranzucker stehen gelassen, dann filtrirt und das Filter so lange mit Alkoholessigsäure ausgewaschen, bis in der Waschflüssigkeit keine Polarisation mehr nachzuweisen war. Die Polarisationsergebnisse der Waschflüssigkeiten sind auf 50 ccm reducirt, während der Rückstand auf dem Filter zu 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung polarisirt ist. Es ergaben sich folgende Resultate in 5 verschiedenen Versuchen. Polarisation des Filtrates: 39,5, 39,7, 39,7, 39,6, 39,9 statt 39,9°. Polarisation des Rückstandes auf dem Filter: 1,4, 1,0, 1,2, 1,1, 1,3 statt 1,0°. Damit ist der Beweis geliefert, dass das Dextran bei Feststellung des Rendements nach Scheibler völlig ungelöst bleibt, und dass ein Rohzucker, welchem Dextran anhaftet, nothwendig eine zu hohe Rendementsziffer liefern muss. (Z. d. V. f. d. Rübenzucker-Ind. d. d. R. 1878. 742.)

F. Selmi, Ueber das *Verhalten der Jodsäure zu Strychnin.* Strychnin wird, wenn man es mit einer geringen Menge einer Lösung von Jodsäure in Schwefelsäure befeuchtet, zuerst gelb, später ziegelroth, zuletzt lebhaft violetroth. (Ber. Chem. Ges. **11.** 1692.)

Matth. Rozsnyay, Studien über die *qualitative und quantitative chemische Analyse der Chinaalkaloide mit Hülfe des Mikroskops und Polarisators.* (Arad 1878.)

8. Technische Chemie.

R. Galloway, Ueber die *Extraction des Jods und Broms aus dem Kelp.* (Chem. N. **38.** 146.)

Ed. Donath, Ueber die *Verunreinigungen des käuflichen Ammoniaks.* Auf die Verunreinigung des Ammoniaks mit theerigen Substanzen, sowie über den Nachweis derselben haben bereits Wittstein (1874. 738) und Kupferschläger (1875. 282) hingewiesen. Vf. theilt Beobachtungen mit, welche das Vorkommen derartiger Verunreinigungen bestätigen, und

zwar in einem Grade, dass ein solches Ammoniak zu analytischen Zwecken und zur Darstellung mancher Präparate nicht zu gebrauchen ist. Man muss daher die käuflichen Producte stets einer Prüfung unterwerfen, wozu sich Chamäleonlösung empfiehlt. Vf. nimmt auf Grund seiner Beobachtungen an, dass die Verunreinigung nicht von Basen der Anilin-, sondern von Basen der Leukolinreihe herrührt. (Pol. J. **229**. 351.)

Th. Whitwell, Ueber *Construction, Dimensionen und Leitung der Hohöfen.* (Pol. J. **229**. 377.)

H. Seger, Analysen von *Glasurthon* für die sog. Bunzlauer Geschirre, des Steinzeugthones von Höhr, der Porzellanerde von Limoges und der Fürstenwalder Glasur. (Thonindustrieztg. 1877. 149. 335, 1878. 101. 231; Pol. J. **229**. 451.)

Jul. v. Schütz, Der *Hartguss* und seine zunehmende Bedeutung für die Eisenindustrie. I. *Fabrication des Hartgusses:* a. Die Grundstoffe des Hartgusses u. ihre Mischung, b. Hartguss in Coquille, c. Hartguss ohne Anwendung der Coquille. (Oest. Z. **26**. 366.)

G. Rolland, Ueber *Chromstahl.* Die unter diesem Namen in der Metallurgie vorkommenden Producte sind ausserordentlich hart und gegen den Zug bedeutend widerstandsfähig. Diese Stahlsorten enthalten einige Zehntelprocent Chrom. Letzteres besitzt die Eigenschaft, die Härte und Widerstandsfähigkeit des Metalles ansehnlich zu erhöhen, aber es hat keine stahlbildende Eigenschaft und wird nicht die Rolle des Kohlenstoffes spielen oder ihn ersetzen. Vf. giebt historische Notizen und Mittheilungen über verschiedene Darstellungsweisen des Chromstahles. (B.- u. Hüttenm. Z. **37**. 304.)

J. M. Hartmann, Ueber *Regeneratoren zur Winderhitzung für Hohöfen.* (Pol. Journ. **229**. 455.)

J. Ireland, Ueber *Blair's Eisendarstellung.* Die Fabrication von Eisenschwamm durch Reduction reicher, reiner Eisenerze hat in den letzten Jahren wesentliche Abänderungen und Verbesserungen erfahren. Die vorliegende Arbeit enthält zuerst einen Rückblick auf den ursprünglichen Process und dann eine Beschreibung der Methoden, nach welchen dieser Fabricationszweig heute betrieben wird. (Engineering **25**. 289; Pol. J. **229**. 458.)

S. Kern, Ueber *Schwefel und Phosphor im Eisen.* Es ist bekannt, dass der Schwefel und Phosphor im Eisen und Stahl ungleichmässig vertheilt sind. Um hierüber genauere Angaben zu erhalten, theilte Vf. ein Stück Quadrateisen der Länge nach in 7 Stücke und nahm von jedem eine Probe zur Analyse. Es wurde darin gefunden der Reihe nach: 0,041, 0,042, 0,060, 0,055, 0,059, 0,042 und 0,036 p. c. Schwefel und 0,031, 0,025, 0,045, 0,026, 0,034, 0,037, 0,025 p. c. Phosphor. (Chem. N. **38**. 145.)

C. Bischof, Zusammensetzung eines *Thones von Grossalmerode* Aus der Analyse lässt sich für diesen Thon die Formel $4{,}89(Al_2O_3\,1{,}658iO_3) + RO$ und der Feuerfestigkeitsquotient 2,96 berechnen. (Pol. J. **229**. 455.)

V. Griessmayer, *Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei.* (Forts. v. S. 634.) 8. Ueber die *chemische Zusammensetzung der Hefe* von **Nägeli** und **Osc. Löw**. — 9. *Berechnung des Extractgehaltes und der Schüttung* von **V. Griessmayer** und **W. Schultze** (s. S. 698). — 10. *Sind die Kühlschiffe überflüssig?* von **A. G. Jericka**. — 11. Ueber den *Salzgehalt der englischen Biere* (s. S. 699). (Pol. J. **229**. 439.)

Griessmayer, *Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei:* 4. Untersuchung über einige Factoren, welche von Einfluss sind auf die Fortpflanzung der Unterhefeform des Saccharomyces cerevisiae, von **R. Pedersen**; 5. Ueber den Einfluss, welchen die Concentration der Nährflüssigkeit auf die Fortpflanzung der Hefezellen ausübt, von **R. Pedersen**; 6. Ueber den Einfluss, welchen Zufuhr von atmosphärischer Luft in die gährende Würze auf die Gährung ausübt, von **Pedersen** und **Jacobsen**; 7. Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäureausscheidung gekeimter Gerste in der Dunkelheit, von **Pedersen**. (Pol. J. **229**. 367.)

Al. Letny, Ueber die *Einwirkung hoher Temperatur auf Petroleum, Braunkohlentheer und andere ähnliche Stoffe.* (Pol. J. **229**. 353.)

M. Salzmann u. **H. Wichelhaus**, Ueber die *Herstellung von Benzol aus Braunkohlentheeröl.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1431.)

Nölting und **Reverdin**, Ueber den *Einfluss der Alkaloide, welche dem Dimethylanilin in dem käuflichen Methylanilin in geringer Menge beigemischt sind, auf die Entstehung des Violets.* Diese Basen sind das Monomethylanilin, die beiden Monomethyltoluidine (o- u. p-) und die beiden Dimethyltoluidine. Die drei secundären Amine wurden durch Reduction der entsprechenden Nitrosamine dargestellt, die beiden Dimethyltoluidine durch Destillation der Trimethyltolylammoniumchloride. Die Reinheit aller dieser Substanzen war durch Siedepunktsbestimmung und Analyse der Chloroplatinate nachgewiesen worden. Das Monomethylanilin siedet bei 191—193°; das Monomethylorthotoluidin, welches noch nicht beschrieben wurde, siedet bei 207—208°; sein Isomeres aus der Parareihe siedet bei derselben Temperatur. Das Dimethylorthotoluidin siedet bei 182—183° und das Dimethylparatoluidin bei 208°. Diese Basen wurden durch Kupferchlorid unter den bei der Fabrication eingehaltenen Bedingungen oxydirt. Das Monomethylanilin lieferte ein rothes Violet, welches indess weniger roth war als das Monomethylrosanilin aus Methylchlorid und Rosanilin. Das Mono- und Dimethylorthotoluidin gaben gleichfalls ein rothes Violet. Das der tertiären

Base war mehr blau als das der secundären. Die beiden Methylderivate des Paratoluidins dagegen gaben kein Violet, sondern gelbe, wenig lebhafte Farbstoffe. Man sieht hieraus, dass es bei der fabrikmässigen Darstellung des Violets auf die Anwendung eines reinen Dimethylanilins ankommt, und dass man namentlich die Derivate des Paratoluidins vermeiden muss, welche wegen ihres hohen Siedepunktes in den letzten Producten der Destillation enthalten sind; reines Dimethylanilin siedet bei 192°. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 148.)

Nölding und **Reverdin**, Ueber die *Rolle des Metatoluidins bei der Entstehung des Anilinrothes*. Die Vff. haben bereits beobachtet, dass das käufliche Toluidin Spuren von Metatoluidin enthält, welche zwar nicht isolirt werden konnten, deren Gegenwart aber man mit Sicherheit durch Untersuchung des Nitrotoluols, das zur Fabrication dieser Toluidine gedient hatte, nachzuweisen vermochte. In der That erhielt man durch Oxydation mittels übermangansauren Kalis neben o- und p-Nitrobenzoësäure (1—2 p. c.) m-Nitrobenzoësäure, woraus sich die Gegenwart von Metanitrotoluol ergiebt. Um das Metatoluidin im reinen Zustande darzustellen, folgten die Vff. der Methode von Beilstein und Kuhlberg. Das Metatoluidin wurde darauf sowohl für sich als auch gemischt mit Anilin und den beiden anderen Toluidinen durch Arsensäure oxydirt und zwar mit folgenden Resultaten. Metatoluidin für sich gab Braun, Metatoluidin und Anilin Violet, Metatoluidin und Paratoluidin Braun, Metatoluidin und Orthotoluidin Violetroth und Grau. Das Metatoluidin unterscheidet sich also bei diesen Farbenreactionen scharf von seinen beiden Isomeren, denn das Paratoluidin allein giebt Gelb; das Chrysotoluidin, sein Gemenge mit Anilin und Orthotoluidin sowie die letztere allein geben ein schönes Roth. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **30**. 149.)

A. Dupuy, Ueber die *Bedeutung des künstlichen Purpurins für die Färberei u. Druckerei*. (Pol. J. **229**. 462.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Verwerthung des Wollschweisses*. (Pol. J. **229**. 446.)

C. Mitzopulos, Studien über die *chemische Beschaffenheit der zu Mykene in Argolis entdeckten metallischen und mineralischen Antiquitäten*. 1. Metallische archäologische Gegenstände aus Gold, Silber, Blei und Bronze; 2. Nichtmetallische Gegenstände aus Bergkrystall, Lasurstein, Bernstein und Sandstein. (B.- u. Hüttenm. Z. **37**. 329.)

F. v. Lepel, Zur *Weinverfälschung*. Entdeckung verschiedener Farbstoffe durch das Spectroskop. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1552.)

Kleine Mittheilungen.

Berechnung des Extractgehaltes und der Schüttung der Biere, von V. Griessmayer. Wenn ein Brauer die wirkliche Extractausbeute wissen will, welche ein bestimmtes Malz geliefert hat, so kann er dies nach folgender Formel, die Vf. schon vor mehreren Jahren aufstellte, berechnen: $E = \frac{lsp}{m}$, wobei E die Extractprocente, l die Anzahl der Liter von der gewonnenen Würze, s das spec. Gewicht der Würze, p den Extractprocentgehalt dieser Würze (nach Balling) und m das verwendete Malz in Kilogramm angeben. Soll aber umgekehrt aus der gewonnenen oder erst zu gewinnenden Würze die Schüttung, d. h. die Anzahl Kilogramme Malz berechnet werden, welche gerade eine bestimmte Anzahl Liter Würze von einem bestimmten Gehalte liefern muss, so liess sich folgende Formel aufstellen, welche aber in jedem Falle einer Correctur bedurfte: $M = \frac{lsp}{E-x}$, wobei M die Schüttung, in Kilogramm ausgedrückt, l die Anzahl der Liter Würze, s das spec. Gewicht der Würze, p den Extractprocentgehalt der Würze, E den theoretischen Extractprocentgehalt und x die Minderausbeute in der Praxis bedeuten. Der Divisor $E-x$ wurde auf Grund der Erhebungen Ballings aufgestellt (Gährungschemie **2**. 480), woselbst es lautet: 100 Gewthle. Malz liefern 60 Thle. Extract; in Folge des Brauverfahrens aber lassen sich nur 51,75 Thle. davon gewinnen; der Rest von 8,25 Thln. bleibt in den Trebern, im Hopfen, im Kühlgeläger etc. stecken, oder geräth sonst durch Verzettelung zu Verlust. Obwohl nun das heutige Brauverfahren nicht wesentlich anders geworden ist, so hat sich doch die Mälzerei derart verbessert, dass gute Waare leicht 70 p. c. Extract liefert. Einer theoretischen Ausbeute von 70 p. c. entspricht aber dann eine praktische von 60,4 und die Minderausbeute beträgt also 9,6, der Divisor $E-x$ würde sich daher auf 70—9,6 stellen. Weiss man aber die theoretische Ausbeute nicht, so müsste man eben nach rein empirischem Urtheile einen willkürlichen Werth für E in die Formel setzen und statt x als constanten Werth 9,6 annehmen, so dass die Formel lautete: $M = \frac{lsp}{E-9,6}$.

In der neuesten Zeit nun hat **W. Schultze** in der Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1878 No. 5 diese Frage wieder aufgegriffen und noch grössere Näherungswerthe construirt.

Angenommen, Jemand habe aus 2267 kg Malz 100 hl Würze zu 13 p. c. BALLING gebraut. 100 kg Würze zu 13 Saccharometergrade enthalten 13 × 100 = 1300 hl Saccharometergrade oder 1300 Hectograde Extract. Diese zu gewinnen, waren nun 2267 kg Malzschrot nöthig. Folglich verlangt 1 Hectograd Extract = 2267 : 1300 = 1,744 kg Malzschrot, d. h. 2267 = 100×13×1,744 oder allgemein:

$$M = hsm \text{ Kilogramm},$$

wenn h die Zahl der darzustellenden Hektoliter Würze, s die Saccharometergrade dieser Würze, m den Malzbedarf für 1 Hectograd und M die Schüttung bedeuten. Es kommt also hier darauf an, m zu berechnen. SCHULTZE hat nun für Würze von 10 – 14 p. c BALLING diesen Factor für vorzügliche, mittlere und geringe Gerste berechnet und erspart dadurch für den raschen Gebrauch die vorgängige Extractbestimmung im Laboratorium. Für schöne Gerste ist m = 1,650, für mittlere 1,750 und für geringe = 1,867.

Man sieht leicht ein, dass des Vfs. frühere Formel dieselben Dienste leistet, wenn man unter mittlerer Gerste eine solche versteht, welche 70 p. c. Extract im Laboratorium liefert: $M = \frac{lsp}{70—9,6}$.

(Pol. J. **229**. 442.)

Ueber den Salzgehalt der englischen Biere; von V. GRIESSMAYER. Die Frage der Bierverfälschung mit Chlornatrium bez. Kochsalz beschäftigt die englischen Brauer und Chemiker in hohem Grade. Vf. hat bereits früher (Pol. J. **227**. 576) erwähnt, dass ein Gehalt von 50 Grains in 1 Gallon = 715 mg auf 1 l in England früher erlaubt war. Nun zeigt aber ein ungenannter Autor in dem Brewers' Journal 1878. **13**. No. 150 in recht gründlicher Weise, dass in echtem *Bass'schen Burton Ale* 56,7 Grains in 1 Gallon enthalten sind und auf ganz natürliche Weise darin enthalten sein können. Es wurden drei gleiche Mengen Darrmalz in Verwendung genommen; die erste wurde in gewöhnlicher Weise eingeäschert, die zweite wurde vorher mit chlorfreiem Natriumcarbonat etwas alkalisch gemacht, die dritte wurde mit Aetznatron versetzt. Die beiden letzten wurden zuerst getrocknet und dann wie die erste verbrannt. Alle drei wurden mit destillirtem Wasser ausgezogen, No. 2 und 3 neutralisirt, dann alle drei mit Kaliumchromat versetzt und mit salpetersaurem Silber titrirt: Probe 1 bis 3 enthielten beziehungsweise 0,04, 0,17 und 0,19 Grains. Also enthielt No. 3 fast 5 Mal soviel Kochsalz als No. 1. Die Lösung dieses Räthsels ist sehr einfach: das Chlor in Probe 1 befand sich in saurer Lösung, herrührend von der natürlichen Säure des Malzes und wurde theilweise verflüchtigt; in No. 2 wurde etwas verloren, in No. 3 nichts mehr.

Nun wird vielleicht eingewendet, dass das Malz beim Brauprocesse nicht all sein Salz an die Würze abgiebt. Dies ist richtig; aber zugleich wurde festgestellt, dass Malz von verschiedenen Bezugsquellen, mit destillirtem Wasser zu einer Würze von 38½ Pfund (= 25,5 p. c. BALLING) verbraut an diese 23 bis 36 Grains Kochsalz für 1 Gallon abgiebt. Geht man nun in die Bass'sche Brauerei und siedet das dortige Wasser ebenso ein, wie während des Brauens, so erhält man ebenfalls 20 bis 25 Grains in 1 Gallon. Was den Hopfen betrifft, so enthält er auch etwas Kochsalz, und nimmt man nur die niedere Schätzung des von GATEHOUSE als maassgebend an, so erhält man:

Vom Malz allein	23	bis 36	Grains
„ Wasser	20	„ 25	„
„ Hopfen	3,35	„ 6,7	„
	46,35	bis 67,7	Grains in 1 Gallon.

Zur Bewahrheitung dieser Auffassung wurde Ale von BASS eingedampft und eingeäschert; eine andere Probe wurde erst vorher alkalisch gemacht und dann eingedampft und verbrannt; im ersteren Falle erhielt man 7,48, im zweiten aber 56,7 Grains Kochsalz in der Gallon.

In dem Werke von WILLIAM MOLYNEUX: *Burton-on-Trent, its history, its waters ant its breweries* (London 1869. TRÜBNER u. Comp.) ist angegeben, dass ausser dem Trentwasser noch 6 andere Wässer in den Brauereien Trents Verwendung finden, wovon aber nur zwei (hierbei nicht das Flusswasser) zur Würzebereitung dienen. Auch das Wasser der neuen, von ALLSOPP veranlassten Bohrungen dient nur zum Kühlen etc. Nach HOFMANN enthält die von ihm untersuchte Quelle 86,52 Grains in 1 Gallon Trockensubstanz und darunter 7,2 Grains Chlornatrium. Eine andere von NEMELEY untersuchte hatte in 1 Gallon einen Gesammtrückstand von 123,604 Grains und dabei 14,32 Grains Chlornatrium. (Pol J. **229**. 444.)

Zur Löslichkeit von Schwefel und Phosphor, von G. VULPIUS. Nachdem Vf. gefunden, dass der Phosphor in Essigsäure ziemlich löslich ist (S. 580), hat er Versuche ausgeführt, um zu finden, ob auch andere Glieder der Fettsäurereihe auf die oben genannten beiden Elemente lösend wirken. Dieselben sind für die Ameisensäure durchgeführt und haben ergeben, dass die stärkste zur Verfügung stehende Ameisensäure von 1,220 spec. Gew. nur unerhebliche Mengen Schwefel aufzunehmen vermag. Bei 100° C. waren zur Lösung von 1 Thl. Schwefel 2800 Thle. dieser Ameisensäure erforderlich und auch diese geringe Menge aufgenommenen Schwefels scheidet sich beim Erkalten in Form eines weissen, in der dadurch milchig erscheinenden Flüssigkeit suspendirt bleibenden Pulvers nahezu vollständig wieder aus. Weniger stark macht sich beim Verdünnen mit Wasser eine

Wiederausscheidung dem Auge bemerklich, vorausgesetzt, dass auch das Verdünnungsmittel gleiche Temperatur mit der Lösung hat. Ist das zugegossene Wasser kalt, so entsteht eine sehr starke milchige Trübung; man würde jedoch irren, dieselbe auf Rechnung der Verdünnung zu schreiben, sie ist der Hauptsache nach ein Effect der Abkühlung. Es findet also für die Lösung des Schwefels in Ameisensäure das Umgekehrte statt wie bei der Lösung des Phosphors in Essigsäure; hier tritt durch Verdünnung der heissgesättigten Lösung mit Wasser eine starke, beim Abkühlen eine sehr geringe Wiederausscheidung des gelösten Körpers ein, während dort beim Erkalten eine bedeutende, beim Verdünnen mit Wasser dagegen nur eine schwache Ausscheidung beobachtet wird. Ist schon die Löslichkeit des Schwefels in Ameisensäure eine so geringe, so wird die des Phosphors in der nämlichen Säure als eine spurweise zu bezeichnen sein. Lässt man erwärmte Ameisensäure stundenlang auf Phosphor einwirken, so resultirt zwar eine Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz sich ganz wenig trübt, aber beim Erkalten klar bleibt und an der Luft im Dunkeln kaum phosphorescirt. Ihr Gehalt an Phosphor dürfte ein Zehntausendstel schwerlich übersteigen. — Es wird nun durch Versuche mit Propionsäure, Buttersäure etc. zu ermitteln sein, ob alle Glieder dieser Säurereihe ein gewisses Lösungsvermögen für Schwefel und Phosphor besitzen. Für diese Annahme spricht ausser dem Verhalten von Ameisensäure und Essigsäure die Thatsache, dass ein einzelnes höheres Homologe, die Stearinsäure, in höherer Temperatur bedeutende Mengen von Schwefel und nicht unerheblich Phosphor aufzunehmen vermag. Diese Lösungen können ihrerseits in warmem Alkohol aufgenommen werden, ohne dass sich eine Wiederabscheidung des gelöst gewesenen Schwefels oder Phosphors bemerklich macht. Man könnte also auf diesem Wege, da die alkoholische Lösung der phosphorhaltigen Stearinsäure beim Erkalten gelatinirt, eine opodeldocartige Anwendungsform des Phosphors sich verschaffen. (Arch. Pharm. [3] 13. 229.)

Studien über das Reifen der Trauben, von B. Haas. Vf. giebt zunächst einen Ueberblick über alle bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand und fasst dann die Ergebnisse folgendermaassen zusammen: 1. Das durchschnittliche, sowie das spec. Gewicht und das Volumen der Beere nehmen zu. 2. Die absolute Menge des Zuckers wächst zuerst langsam, dann immer rascher. Im Anfange ist derselbe rechtsdrehend (vorwiegend Glykose?), erst später wird er linksdrehend durch Ueberhandnehmen der Lävulose. 3. Die Menge des Nichtzuckers, worunter die Summe der ausser dem Zucker im Safte gelösten Bestandtheile zu verstehen ist, bleibt während der ganzen Dauer des Reifeprocesses ziemlich constant. 4. Die freien Säuren: Weinsäure und Aepfelsäure nehmen einige Wochen hindurch zu, erreichen ein Maximum und vermindern sich dann bis zur Reife fortwährend. Besonders ist es die Aepfelsäure, welche immer mehr zurücktritt und in reifen Trauben nur in geringer Menge vorhanden ist. 5. Die Menge der gebundenen Säuren steigt fortwährend. 6. Im Anfange enthalten die Beeren bedeutende Mengen von Oxalsäure und Gerbsäure. Bald scheidet sich die Oxalsäure in Verbindung mit Kalk in dreierlei Formen ab: als Krystalle in den Zellen der inneren Schicht der Eihülle, als Raphiden in der äusseren Schicht des Fruchtknotens und in der mittleren Schicht der Eihülle und als Drusen in der inneren Schicht des Fruchtknotens. Die Gerbsäure, welche nach der Blüthe in allen Zellen des Fruchtknotens gleichmässig vertheilt ist, wird bald aus dem Traubensafte ausgeschieden und ist später nur auf die äussere Hülle der Beeren und auf die Eihülle beschränkt. Im Safte unreifer Trauben wurden ferner noch Glykolsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen. 7. In den unreifen Trauben ist ein unlöslicher Körper, die Pectose, enthalten, der durch gleichzeitigen Einfluss von Säuren und Wärme sich in lösliches Pectin verwandelt. Letzteres geht unter fortgesetztem Einflusse der Säure in die sogen. Pectinstoffe: Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure, Pectinsäure, Parapectinsäure und schliesslich in Metapectinsäure über. Die Pectose ist es, welche den unreifen Trauben die Härte verleiht; in dem Maasse, als die Reife fortschreitet und sich die unlösliche Pectose in lösliches Pectin verwandelt, werden die Beeren immer weicher. 8. Die Menge sowohl der löslichen als der unlöslichen Proteïnstoffe nimmt zu. 9. Die Mineralbestandtheile und insbesondere die Phosphorsäure und das Kali vermehren sich fortwährend. 10. Mit der Menge der löslichen Bestandtheile nimmt auch der Wassergehalt der Beeren bis zur Reife zu. 11. Die Beeren enthalten im Anfange sehr geringe Mengen von Stärkemehl, die aber bald ganz verschwinden. 12. Die Traubenstiele hingegen enthalten von der Blüthezeit angefangen bis zur Zeit, wo der Zuckergehalt in den Beeren rasch zu steigen beginnt, Stärkemehl in reichlicher Menge. In dem Maasse, als die Quantität des Zuckers in den Beeren sich vermehrt, vermindert sich in den Stielen die Stärke und verschwindet zur Zeit der vollständigen Reife der Trauben fast gänzlich.

Hieran knüpft Vf. folgende allgemeine Betrachtungen. Ueber die *Bildung des Zuckers in der Traube* herrschen zwei einander diametral entgegengesetzte Anschauungen. Die eine ist die von J. v. Liebig („Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie" von J. v. Liebig, 9. Aufl. 1876. S. 28), nach welcher aus der Kohlensäure durch Reduction zuerst Oxalsäure entsteht, die durch fortgesetzte Reduction in andere organische Säuren und schliesslich in Kohlehydrate verwandelt wird. Die Bildung der Oxalsäure könnte man durch folgende Gleichung erklären:

$$2CO_2 + H_2O = C_2H_2O_4 + O.$$

Die Reduction der Oxalsäure soll durch den bei der Zersetzung des Wassers nascirenden Wasserstoff bewirkt werden, und man kann dieselbe durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$C_2H_2O_4 + 4H = C_2H_4O_3 + H_2O$$
Oxalsäure — Glykolsäure

$$2(C_2H_2O_4) + 6H = C_4H_6O_6 + 2H_2O$$
Weinsäure

$$C_4H_6O_6 + 2H = C_4H_6O_5 + H_2O$$
Aepfelsäure

$$C_4H_6O_5 + 2H = C_4H_6O_4 + H_2O$$
Bernsteinsäure

$$3(C_4H_6O_5) + 12H = 2(C_6H_{12}O_6) + 3H_2O$$
Traubenzucker.

Die zweite Anschauung ist die von Sachs („Handbuch der Experimentalphysiologie der Pflanzen", A. Mayer's „Lehrbuch der Agriculturchemie"), welcher zeigte, dass das erste Product der assimilirenden Thätigkeit der chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen in weitaus den meisten Fällen Stärkemehl sei, ein Product, welches leicht in Zucker verwandelt werden kann. Die Bildung des Stärkemehles aus Kohlensäure und Wasser wird durch folgende chemische Gleichung ausgedrückt:

$$6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12O$$
Stärkemehl.

Nach Sachs ist es das Stärkemehl, welches der chlorophyllgrünen Pflanze als Material zu ihrer weiteren Entwickelung dient, indem es die Fähigkeit besitzt, in löslicher Form von Zelle zu Zelle zu wandern. Durch einfache Umlagerung der Atome wird es in Cellulose verwandelt $[(C_6H_{10}O_5)_x]$, welche den Hauptbestandtheil der Zellmembran ausmacht. Durch Addition von 1 Mol. Wasser entsteht Traubenzucker ($C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$). Durch Oxydation desselben oder des aus ihm entstandenen Zuckers werden dann die verschiedenen organischen Säuren gebildet.

Die *Verbreitung des Zuckers in der Rebe* ist eine ganz allgemeine. Er findet sich nicht nur, wie schon erwähnt, ausser den Früchten in den Blättern, Ranken, jungen Trieben und Traubenstielen, sondern nach einer neuen Untersuchung von Boutin Aîné („Etude d'analyses comparatives sur la vigne saine et sur la vigne phylloxérée. Extrait des mémoires présentés par divers savants à l'académie des sciences" 1877. Paris) als Rohrzucker auch in der Wurzel. In der frischen Wurzelrinde einer gesunden Rebe wurden im Monate Juli 1876 2 p. c. Rohrzucker, in der Wurzel einer phylloxerakranken Rebe hingegen 1 p. c. Glykose gefunden. Ja selbst der im Frühjahre aus den Schnittwunden ausfliessende Saft enthält nach Neubauer (Annal. d. Oenologie 4. 516) Zucker und Inosit.

Ausser den erwähnten hypothetischen Bildungsweisen des Zuckers wäre noch eine möglich, nämlich durch Spaltung von Glykosiden. Neubauer (Ztschr. für anal. Chem. 12. Jahrg. 1. Hft.) fand in dem im Monate Juni 1872 gesammelten Reblaube in kleiner Menge Quercetin, in grösserer Quercitrin. Die im Herbste gesammelten Blätter hingegen enthielten beträchtliche Mengen von Quercetin und kaum Spuren von Quercitrin. Letzteres ist bekanntlich ein Glykosid, welches sich durch Behandlung mit Säuren in folgender Weise spaltet:

$$C_{33}H_{30}O_{17} + H_2O = C_{27}H_{16}O_{12} + C_6H_{12}O_6$$
Quercitrin — Quercetin — Isodulcit

Der Isodulcit steht aber zur Glykose oder dem Fruchtzucker in naher Beziehung:

$$C_6H_{14}O_6 - H_2 = C_6H_{12}O_6.$$

Diese Umwandlung wäre dadurch möglich, dass die 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom hinzutretendem Sauerstoffe als Wasser ausgeschieden werden. Hilger und Mach fanden gerade in den letzten Phasen des Reifeprocesses in den Blättern am meisten Zucker. Hingegen war nach Hilger um dieselbe Zeit das Stärkemehl in den Blättern vollständig verschwunden, nachdem es schon viel früher bedeutend abgenommen hatte. Die Bildung des Zuckers in den Blättern um diese Zeit liesse sich durch die Spaltung des Quercitrins und die Umwandlung des Isodulcits in Zucker erklären.

Die Einwanderung von Kalisalzen in die Rebe steht mit der Zuckerbildung, sowie mit der Bildung der Stärke in engem Zusammenhange. Es ist constatirt, dass alle zuckerreichen Pflanzensäfte, sowie die stärkemehlhaltigen Knollen und Wurzeln in der Asche vorwiegend Kali enthalten. Die Vermehrung des Zuckers im Traubensafte geht mit der Zunahme des Kaligehaltes Hand in Hand.

Die Phosphorsäure steht mit der Bildung der Proteïnkörper in engem Zusammenhange, wie dies die Untersuchungen von Mayer, Zöller („Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie" von J. v. Liebig, 9. Aufl. 1876. S. 96) u. A. dargethan haben. Auch in der Traube nehmen Proteïnsubstanzen und Phosphorsäure gleichzeitig zu. Nach den Untersuchungen Ritthausen's („Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen", 1872) ist die Phosphorsäure ein wesentlicher Bestandtheil der Eiweisskörper.

Endlich folgen neue Traubenuntersuchungen aus dem J. 1874 über den Gehalt der reifenden Trauben an Zucker und Säure, worauf wir verweisen. (Mitth. d. k. k. chem.-physiol. Versuchsst. f. Wein- u. Obstbau in Klosterneuburg b. Wien 1878 Heft III. 1.)

Beiträge zur Klärung und Conservirung des Weines, von Leop. Weigert. Vf. hat über diesen Gegenstand ausgedehnte Versuche mit verschiedenen Weinen und unter Anwendung verschiedener Klärungsmittel ausgeführt und fasst die erhaltenen Resultate in folgende Sätze zusammen.

1. Die Anwendung des Kaolins sowohl als der Erden zur Klärung der Weine ist in der Regel zu empfehlen. Das Klären derselben beruht auf der rein mechanischen Wirkung der unangegriffenen Theilchen, mehr aber noch auf der Zersetzbarkeit der feinsten Partikel durch die vorhandenen Säuren. Die zersetzbaren Silicate werden angegriffen, zerlegt; die Kieselsäure scheidet sich als Hydrat in Flockenform aus und reisst dergestalt die trübenden Theilchen mit.

2. Eine naturgemässe Folge dieser Wirkung der Säuren ist die in der Regel eintretende, wenn auch verschwindend kleine Verminderung derselben, und die Aufnahme gewisser mineralischer Stoffe in den Wein. Es tritt eine Aschevermehrung ein, die bei Kaolin in der Regel ganz verschwindend ist, bei der spanischen Erde hingegen fühlbarer wird — aber sie ist stets vorhanden.

3. Die Vermehrung der Asche etc. hängt ab von dem längeren oder kürzerem Liegenlassen des Weines über dem Klärmittel, der Art der wirkenden Säure, dem öfteren Durcheinandermischen etc. Sie steigt bei Kaolin je nach Sorte und Art der Einwirkung bis auf etwa 6 g Zunahme per Hektoliter, bei spanischer Erde aber auf das Vier- und Fünffache dieser Menge. In ähnlicher Weise ist die Säureabstumpfung bei Kaolin viel geringer als bei spanischer Erde, die um etwa 0,3 bis 0,4 p. c. beträgt; sie ist also grösser bei spanischen Erden, die jedoch, wegen der grösseren Menge an zersetzbaren Silicaten, auch eine bessere Klärfähigkeit besitzen. In der Regel wirken derlei Producte in vier- bis sechsmal kürzerer Zeit als Kaolin. Was die Befreiung von dem Uebelstande der Aufnahme von Erdalkalien etc. in Lösung anbelangt, so stimmen wir vollkommen bei, dass ein Auswaschen (in kaltem Zustande) mit Salzsäure denselben vermindern kann. Allein da wir auf die Hydratform der Kieselsäure Gewicht legen, so darf das ausgewaschene Product nicht heiss getrocknet oder gar geglüht werden, weil sonst die schnelle Wirkung vermindert wird, ja ganz verloren gehen kann, wie z. B. bei geglühtem Kaolin; bei Kaolin aber sind in der Regel die Verunreinigungen etc. sehr unbedeutend.

4. Kaoline und spanische Erden müssen vorsichtig aufbewahrt werden, wegen der leichten Anziehung riechender Stoffe, welche, wenn sie in den Wein gebracht, sich demselben mittheilen können.

5. Während die reinen Kaoline fast alle die gleiche Wirksamkeit zeigen, ist dies von den spanischen Erden nicht zu sagen, unter welchen etliche bedeutend besser als andere wirken, alle aber klären viel schneller als Kaolin.

6. Gemeine, mit Salzsäure behandelte Thone wirken zwar ebenfalls klärend, allein ihre Anwendbarkeit ist sehr gering, denn die Klärung erfolgt vielfach langsamer, mitunter aber auch nicht, wo Kaolin und andere Stoffe ganz leicht klären. Es giebt aber ohne Zweifel noch andere reine Thonarten, welche wie Kaolin wirken, wie z. B. Seifenschiefer von Fohnsdorf u. dgl. Asbest, Flussspathpulver, reine Kieselsäure, Infusorienerde u. dgl. sind mehr oder weniger unverwendbar.

7. Was die Wirkung auf Bestandtheile des Weines anbelangt, so findet bei Weissweinen bei Anwendung von Kaolin keine wesentliche Veränderung der Farbe statt, auch spanische Erde wirkt nicht ein, wenn nicht z. B. der Wein gerbsäurehaltig ist, wodurch die Nuance wegen des Gehaltes der Erde an löslichem Eisen um ein Geringes dunkler werden kann. Bei Kaolinsorten, welche zwar ebenfalls stets eisenhaltig sind, ist die Menge jedoch zu gering, um derartiges befürchten zu müssen.

8. Sind die Weine ganz klar, so haben sie meist einen milderen Geschmack erhalten, was weniger der Säureverminderung, die mit der Zunge nicht fühlbar ist, zugeschrieben werden muss, als der Abwesenheit trübender Theilchen.

9. Alle Thone, Erden, Kaolinsorten etc. haben die Eigenschaft, gewisse in Lösung befindliche Stoffe niederzuschlagen; dies ist fühlbar bei Rothweinen, wenn auch die Menge des mitgerissenen Farbstoffes verschwindend klein genannt werden kann, noch mehr aber hinsichtlich der durch Erhitzen fällbaren Albuminate. Es kann mitunter vorkommen, dass nicht die ganze Menge dieser Stoffe bei 1 procent. Zusatze von Erde etc. entfernt wird, sehr häufig aber geschieht dies vollständig. Im Allgemeinen ist dies entschieden als Vortheil aufzufassen — nicht deshalb, weil etwa durch Beseitigung dieser Stoffe den Zersetzungs-Organismen die Nahrungsstoffe bedeutend geschmälert werden, denn das dies nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dass auf solchen albuminfreien Weinen Kahn, Mycoderma aceti etc. wächst, wie auf ungeklärten. Es ist dies auch begreiflich, da ja die Hauptmasse der stickstoffhaltigen Körper, wie eine Reihe von Untersuchungen, die über Ausscheidungen beim Pasteurisiren gemacht wurden, zeigte, stets in Lösung bleibt. Insofern aber ist die Entfernung dieser Körper vortheilhaft, als sie in der Regel sich ausscheiden, wenn sonst für flaschenreif gehaltene Weine erhöhter Temperatur ausgesetzt werden. Der Absatz in solchen Flaschen, die oft wochenlang im Zimmer klar bleiben, wenn aber zufällig die Temperatur etliche Grade höher wird, sich dann doch brechen (z. B. auf dem Transport, in Eisenbahnwagen u. dergl.), rührt hiervon her. Als Conservirungsmittel aber in dem Sinne, wie z. B. die Salicylsäure u. dergl. aufgefasst werden, kann Kaolin nicht gelten.

10. Was die Weine anbelangt, welche zu klären sind, so ist deren spec. Gewicht (Alkohol-Extract) allerdings von einem gewissen Einflusse auf die Klärfähigkeit der Erden, nicht aber innerhalb der gegebenen Grenzen auf die Absetzungsfähigkeit derselben. Es kommt eben auf das Verhältniss des spec. Gewichtes der trübenden Theilchen zu dem der Flüssigkeit an u. auf die Form der ersteren. Vielleicht würde man in solchen Fällen mit specifisch schwereren Körpern bessere Resultate erzielen. Süssweine u. dergl. wird man immer eher mit Kaolin und Aehnlichem klar bekommen als mit Substanzen, die selbst ein so specifisch geringes Gewicht haben wie die organischen Klärmittel.

11. Dass es Flüssigkeiten giebt, wo auch diese Stoffe nicht zum Ziele führen, ist gewiss. Es wird, wenn man nicht längere Zeit warten will, oft noch ein anderes Mittel geben, welches empfohlen werden kann, nämlich das Pasteurisiren. Abgesehen davon, dass in vielen Fällen in der Flüssigkeit selbst eine Neubildung von Niederschlägen stattfindet, so wird, namentlich wenn Organismen dabei im Spiele sind, eine Veränderung derselben eintreten, ein Gerinnen, eine Verdichtung der trübenden Körperchen, die das Niedersinken derselben bewirkt. Oft wird das Pasteurisiren im Verein mit Erdklärung anzuwenden sein, wenn keines der anderen Mittel gelingt. Organische Stoffe sind dann als Klärmittel in solchen Fällen von vorneherein unzureichend gewesen.

12. Die Menge der Säure ist ohne Einfluss, es genügt eine sehr geringe Quantität derselben, um die Zersetzung der Erden, wie oben beschrieben, herbeizuführen.

13. Alkoholarme, gehaltlose Weine, Gelägerweine etc. sind in der Regel schwer zu behandeln und schlecht zu klären; für solche Fälle ist es immer besser, mineralische Klärmittel anzuwenden, weil beim Nichtgelingen der Operation der Wein wenigstens keinen Zuwachs an zersetzbaren Stoffen, sondern eher eine Abnahme erlitten hat.

14. Die Quantität der zuzusetzenden Erden hängt von ihrer Wirkung ab. 1 p. c. vom Gewichte des Weines ist jedenfalls das Maximum, das mehrmalige Umrühren und Wiederaufmischen ist wirksamer, als eine übergrosse Beimengung. Von spanischer Erde genügt es, etwa ein Drittel bis zur Hälfte weniger zu nehmen als bei Kaolin.

15. Form der Klärgefässe ist ganz gleichgültig (wobei die gebräuchlichen Dimensionen der Fässer etc. in's Auge gefasst werden). Die Temperatur beeinflusst die Klärung ebenfalls nur wenig.

16. Die Zeitdauer der Kaolinklärung ist in der Regel eine weitaus grössere als bei anderen Mitteln. Im Allgemeinen braucht es einige (4 bis 6) Wochen, bis vollständige Klarheit erfolgt ist. Hell werden die Weine zwar sehr bald, allein nicht spiegelklar; an der Oberfläche, an den Wänden u. dergl. bleiben feine mineralische Theilchen haften, welche nach und nach erst zu Boden sinken, wo dann der Absatz in der Regel ziemlich fest wird. Es wird sich daher auch stets empfehlen, geklärte Weine nie aus dem Fasse direct in Flaschen abzuziehen, sondern vorher noch in ein anderes Fass zu füllen, wo dieselben ebenfalls längere Zeit liegen bleiben können, denn durch die Bewegung der Flüssigkeit beim Abziehen werden die an den Wänden mechanisch haftenden Theilchen losgelöst u. trüben den Wein von Neuem.

Jedenfalls sind die mineralischen Klärmittel von grösster Bedeutung für die Kellerwirthschaft, es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass das beste noch nicht gefunden ist. Gewiss aber steht die spanische Erde weit voran allen anderen Stoffen dieser Kategorie. Kaolin wird sich deshalb empfehlen, weil es leicht und billig zu haben ist und keiner besonders kostspieligen Reinigung bedarf. Die bisherigen Preise des Kaolins sind noch allerdings mitunter unverhältnissmässig hoch. — Ein nicht zu unterschätzender Vortheil dieser Art Klärungsmittel mag noch erwähnt sein. Hat man mit Hausenblase u. dergl. geschönt und ist die Klärung misslungen, so wird dann durch ein Versetzen mit Erden dieses „Steckenbleiben" der organischen Klärmittel verbessert werden, so hat z. B. eine 1 procent. Hausenblaselösung mit 1 proc. spanischer Erde *a* versetzt, gegen die Controlprobe (ohne Zusatz von Erde) 28,01 p. c. der festen Substanz verloren; auch wenn noch einzelne Reste derselben, Flocken u. dgl., ferner herumschwimmen, wird eine Anwendung mineralischer Stoffe die Beseitigung dieser Theile bewirken.

Sodann bespricht Verf. noch die Verwendung der Salicylsäure und des Thymols in der Kellerwirthschaft. (Mitth. d. k. k. chem.-physiol. Versuchsstat. für Wein- u. Obstbau in Klosterneuburg b. Wien 1878. Hft. II. 32.)

Verfahren zur Darstellung von Invertzucker, nach Maumené, Cail u. Co.) (Franz Pat.) Dieses Verfahren ist durch die wiederholte Beobachtung hervorgerufen worden, dass der Invertzucker stärker als der Rohrzucker süsst, so dass letzterer zum Theil und mit Nutzen durch ersteren ersetzt werden kann. Es handelt sich um den Zucker, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass diejenige Menge, welche aus einer Lösung von Rohrzucker hervorgeht, die 100° nach rechts drehte, nach der Inversion 38° links dreht und „mit dem sogen. Fruchtzucker oder Traubenzucker identisch ist". Mit diesem Zucker könnte man z. B. Früchte aller Art einmachen u. Fruchtsyrupe darstellen, da der sonst angewandte gewöhnliche Zucker in kürzerer oder längerer Zeit selbst invertirt wird, was doch besser schon vorher bewirkt wird, da die langsame Inversion von verschiedenen nachtheiligen Veränderungen der darin befindlichen Frucht, wie Gährungen, Schimmelbildungen etc. begleitet zu sein pflegt. Der bereits invertirte Zucker ist dagegen beständig und behält seine Eigenschaften unverändert. Man kann den Invertzucker in den Zuckerfabriken darstellen. Nachdem man z. B. aus der Füllmasse ersten Productes allen krystallisirten Zucker, den sie zu liefern vermögen, abgeschieden hat, wird der Syrup nicht weiter auf 2., 3. Product verkocht, sondern

invertirt und dann eingekocht; man erhält so entweder einen Syrup von 1,320 Dichtigkeit, oder eine beinahe feste Masse von 1,45 Dichtigkeit und mehr.

Eine der wichtigsten Arten der Invertzucker-Verwendung ist der Zusatz zum Wein, namentlich zu Champagner und anderen Schaumweinen, denen er einen deutlichen Traubengeschmack ertheilt, während der Rohrzucker immer an Kandis erinnert. Ausserdem werden auch die oben erwähnten Umsetzungen vermieden, was beim Wein von der allergrössten Wichtigkeit ist.

Das Rohmaterial für die Invertzucker-Fabrication ist je nach dem Zwecke verschieden: für feine Weine und Syrupe nimmt man am besten Raffinaden und weisse Zucker von Nr. 1, 2, 3 und darüber; für eingemachte Früchte genügt der Ablauf des ersten oder zweiten Productes etc.; je nach der Wahl des Rohmateriales ist das Product mehr oder weniger farblos u. frei von Salzen etc.

Durch ihr Patent wollen sich die Vff. die Inversion durch alle dazu anwendbaren Stoffe sichern: man kann dazu Salzsäure anwenden und diese dann durch Silberoxyd ausfällen; der geringe Ueberschuss von letzterem wird dann durch eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff gefällt; nach dem Abfiltriren wird erst an freier Luft, dann im Vacuum eingedampft. Statt der Salzsäure kann Schwefelsäure angewandt und diese durch kohlensauren Baryt, auch unter Anwendung von Knochenkohle, entfernt werden. Endlich können auch andere Säuren, sowie Kochen mit Wasser allein, oder auch nur Erhitzung angewandt werden.

Folgendes ist die Ausführung in der Praxis. In Kesseln von der Form der Scheidekessel, die fein versinnt oder gar versilbert sein müssen, wird der Zucker in seinem vierfachen Gewichte Wasser aufgelöst und dann 1 oder 2 Tausendstel Schwefelsäure von 1,84 (1 kg auf 10 hl) zugesetzt u. genau so lange gekocht, bis das Maximum der Linksdrehung (38° links) erreicht ist. Dieser Punkt wird zweckmässig nicht überschritten, was der Kocher bald beurtheilen lernt. Nun wird die Lösung in einem anderen oder auch in demselben Kessel durch Zusatz von fein gepulvertem natürlichen kohlensauren Baryt neutralisirt, wozu tüchtiges Umrühren und Erhitzung nothwendig sind. Die Flüssigkeit geht durch Filterpressen und es bedarf nur einer Concentration im Dreikörper oder im Vacuum, um einen klaren, wenig gefärbten Syrup zu erhalten, dessen Geschmack, wenn der Zucker hinreichend rein war, vorzüglich ist.

Wenn der angewandte Zucker zu viel Salze und namentlich zu viel durch Alkalien veränderte stickstoffhaltige Bestandtheile enthielt, so wird der Geschmack unangenehm; in diesem Falle behandelt man ihn mit so viel Alkohol, dass dieser 80 grädig wird. Die Salze, weil sie in schwefelsaure umgewandelt sind, werden gänzlich oder doch grösstentheils ausgeschieden u. reissen die stickstoffhaltigen Verbindungen mit sich. Die dann in Destillirapparaten eingedickte Lösung hinterlässt einen Syrup von sehr reinem Geschmacke.

Die Vortheile eines solchen Verfahrens sind in die Augen springend und sehr bedeutend: sie bestehen in der „Verwerthung allen Rohrzuckers in zwei süssenden Antheilen". In der That ist die Gewinnung des Zuckers in den Presslingen, dem Schlamme, der Knochenkohle ein auf gewöhnlichem Wege unlösbares Problem. Im invertirten Zustande ist die vollständigste Gewinnung ein leichtes. Das zum Auswaschen benutzte Wasser verändert mehr oder weniger den auszuwaschenden Zucker und macht die Gewinnung als Rohrzucker unmöglich; für den Invertzucker gilt das Gegentheil. Man kann unbesorgt alle zuckerhaltigen Stoffe, welcher Art sie auch sein mögen, vollkommen erschöpfen, nur müssen Gährungen vermieden werden, weshalb man Kalkwasser anzuwenden hat. Die Auswaschwasser, auch die allerverdünntesten, werden dann eingedampft, saturirt, invertirt und wenn nöthig, mit Alkohol behandelt. Versuche im Grossen haben alles dies bestätigt; der Invertzucker ist vom Handel günstig aufgenommen worden u. hat eine sehr mannigfaltige Verwendung gefunden; alles lässt hoffen, dass der Rohrzucker in allen den Fällen durch den Invertzucker ersetzt werden wird, wo nicht die feste Form als unumgänglich betrachtet wird.

Auch für die Colonialzuckerfabrication ist das Verfahren von grosser Wichtigkeit, wie an einer anderen Seite dargelegt wird. (Z. d. V. f. d. Rübenzucker-Ind. d. d. R. 1878. 753.)

Technische Notizen.

Verfahren zur Kupfer- und Silbergewinnung auf nassem Wege durch Behandlung der mit Braunstein gerösteten Erze mit Säuren und einer Lösung von Kochsalz oder ähnlich wirkenden Salzen bei Zusatz von Braunstein; von A. Drouin u. J. de Bayères de Torres. (D. P.) (Ber. Chem. Ges. 11. 1389.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 45. **Chemisches** 6. November 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Wirksamkeit einer schwingenden Bewegung zum Hervorrufen der Zersetzung explosiver Stoffe und des Siedens überhitzter Lösungen, von D. Gernez. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

F. W. Clarke, Einige *Bestimmungen spec. Gewichte.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 1504.)

P. Perotti, *Langsame Verbrennung explosiver Gasgemenge durch dunkle elektrische Entladung und durch dünnes Platinblech.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 1691.)

G. Wiedemann, Ueber die *Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze.* (Wiedem. Ann. [N. F.] **5.** 45.)

3. Anorganische Chemie.

G. Lunge, Zur *Darstellung von salpetriger Säure.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 1641.)

F. Matthey, *Zersetzung des schwefelsauren Bleioxydes durch Chlornatrium.* (Arch. Pharm. [3] **13.** 233.)

Fr. Kessel, Beitrag zur Kenntniss der *Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls.* 2. Mitth. vgl. 1877. 771. (Ber. Chem. Ges. **11.** 1581.)

4. Organische Chemie.

W. Zorn, Ueber *Diazoverbindungen der Fettsäurereihe.* 1. Mitth. Durch Einwirkung von Nitrosilber, $AgNO_2$, auf Jodäthyl wurde eine Verbindung von der empirischen Formel C_2H_5NO erhalten, deren Dampfdichtebestimmung aber Verdoppelung der Formel verlangt: $(C_2H_5)_2N_2O_2$, welche durch ihr chemisches Verhalten als eine Diazoverbindung, $C_2H_5-O-N=N-O-C_2H_5$, charakterisirt wird. Verf. schlägt dafür den Namen *Diazodiäther* oder *Diazoäther* vor. (Ber. Chem. Ges. **11.** 1630.)

R. Anschütz, Ueber die *Einwirkung von Jodäthyl auf maleïnsaures und fumarsaures Silber.* Hierbei wurde aus beiden Salzen derselbe Diäthyläther erhalten, welcher beim Verseifen mit Salzsäure in beiden Fällen Fumarsäure gab. Vf. wird versuchen, ob auch nach anderen Darstellungsmethoden für neutrale Säureäther aus Maleïnsäure immer der sogen. Fumarsäurediäthyläther entsteht, sowie ob nach anderen Verseifungsmethoden aus dem Fumarsäurediäthyläther immer Fumarsäure erhalten wird, um über die Isomerieverhältnisse der beiden Säuren genauere Aufschlüsse zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11.** 1644.)

L. Haitinger, Ueber *Nitrobutylen.* (Ann. Chem. **193.** 366; C.-Bl. 1877. 642.)

Al. Saytzeff, Zur Frage über die *Umwandlung von Diäthylcarbinol in Methylpropylcarbinol; Synthese und Eigenschaften der Diäthyl- und Methylpropylessigsäure.* (Ann. Chem. **193.** 349; C.-Bl. 1878. 338.)

P. und **Al. Saytzeff**, Ueber *Diallylpropylcarbinol.* (Ann. Chem. **193.** 362; C.-Bl. 1878. 628.)

L. Claisen und **J. Shadwell**, Die *Synthese der Brenztraubensäure.* Die Vff. haben vor Kurzem (S. 387) in einer vorläufigen Notiz über die Umwandlung des Cyanacetyls in

Acetylameisensäure berichtet. Sie beschreiben die Darstellung der letzteren ausführlich. Die Reaction verläuft nach den beiden Gleichungen:

$$\underset{\text{Cyanacetyl}}{C_3H_3O.CN} + H_2O = \underset{\text{Acetylameisensäureamid}}{C_3H_3O.CO.NH_2}$$

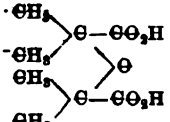
$$\underset{\text{Acetylameisensäureamid}}{C_3H_3O.CO.NH_2} + H_2O + HCl = NH_4Cl + \underset{\text{Acetylameisensäure.}}{C_3H_3O.COOH}$$

Die Identität der letzteren mit der Brenztraubensäure wurde bestimmt nachgewiesen und zwar sowohl durch das chemische Verhalten als auch durch die krystallographische Beschaffenheit. Hierdurch dürfte die Constitution der Brenztraubensäure als unterste Ketonsäure, $CH_3.CO.COOH$, zur Genüge festgestellt sein. (Ber. Chem. Ges. 11. 1563.)

L. Balbiano, *Einwirkung von Chlor auf Isobuttersäure.* Lässt man die Säure bei 90 bis 95° ein Molekül Chlor absorbiren, ätherificirt sogleich das Product und unterwirft es einer häufig wiederholten fractionirten Destillation, so erhält man ein Drittel der berechneten Menge einer constant bei 147—150° siedenden Flüssigkeit. Der Hauptantheil siedet bei 749 mm bei 148,5° bis 149,5° (corr.), hat eine Dichte von 1,062 bei 0° und erweist sich als der Aether der Chlorisobuttersäure von der Constitution $(CH_3)_2CCl—CO_2H$. Letztere wurde durch Ueberführung in eine Oxysäure festgestellt, welche sich als mit der Acetonsäure von Städeler und mit der Dimetoxalsäure von Frankland und Duppa identisch ergab, u. diesen letzteren Säuren kommt die Constitution $(CH_3)_2C.OH—CO_2H$ zu. Das Product der Einwirkung molecularer Mengen von Alkalien oder Erdalkalien wird zunächst vom gebildeten Alkohol befreit, mit Schwefelsäure gesättigt und mit dem 5fachen Volum Aether ausgeschüttelt. Die filtrirte Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten eine dicke Flüssigkeit, die nach einiger Zeit theilweise krystallisirt. Die gereinigten Krystalle bilden das Hauptproduct der Reaction und sind die oben erwähnte Oxyisobuttersäure. Der davon durch die Filtrirpumpe getrennte, flüssige, ölige Antheil entsteht nur in geringer Menge. Es ist eine ungesättigte Säure, die sich direct mit Brom zu einer ebenfalls öligen Säure verbindet. Die ungesättigte Säure ist mit grösster Wahrscheinlichkeit *Metakrylsäure*, $(CH_3)_2C—CO_2H$, entstanden durch Elimination von Salzsäure. Bei Zusätz des Aethers zu dem mit Schwefelsäure versetzten Reactionsproducte entsteht sogleich ein flockiger, weisser, amorpher Niederschlag. Derselbe ist wenig in Alkohol, dagegen leicht mit stark saurer Reaction in Wasser löslich und wird daraus durch Aetherzusatz sogleich gefällt. Das durch Fällung erhaltene Bleisalz, sowie das durch Sättigung dargestellte Natronsalz führten zu den Formeln

$$C_8H_{12}O_5Pb \text{ und } C_8H_{12}O_5Na_2.$$

Die Säure ist hiernach zweibasisch und kann als ein (wahrscheinlich alkoholisches) Anhydrid aus zwei Molekülen der obigen Oxyisobuttersäure oder als *Dibutyllactinsäure*,



betrachtet werden. Sie ist eine farblose, amorphe, leimartig eintrocknende Substanz, welche bei 120° anfängt sich zu färben und bei 150° unter Zersetzung schmilzt. Silber- u. Kupfersalz sind gelatinöse Niederschläge. (Ber. Chem. Ges. 11. 1693.)

C. Böttinger, Beiträge zur Kenntniss der *Glyoxylsäure*. 4. *Einwirkung von Anilin auf Glyoxylsäure* (vgl. 1877. 501). Durch Eintröpfeln von Anilin in eine verdünnte wässerige Lösung der Glyoxylsäure wurde ein Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel des Anilinsalzes der Anilglyoxylsäure entspricht: $C_{14}H_{14}N_2O_3$. (Ber. Chem. Ges. 11. 1559.)

C. Böttinger, Ueber *Monosulphomilchsäure*. Berichtigung in Bezug auf die S. 643 citirte Mittheilung. (Ber. Chem. Ges. 11. 1561.)

G. Niederist, Ueber die *Einwirkung von Wasser auf die Haloidverbindungen der Alkoholradicale*. Vf. hat durch diese Arbeit neue Bestätigungen für die Idee gefunden, welche diesen Untersuchungen zu Grunde liegt, dass nämlich durch einen Ueberschuss von Wasser und bei Vermeidung einer zu hohen Temperatur im Allgemeinen die Haloidverbindungen in Alkohole übergeführt werden können. — Methyljodür, Allyljodür, Hexyljodür aus Mannit, Benzylchlorür wurden auf diese Weise in die entsprechenden Alkohole verwandelt. Gleicherweise gelang es durch blosse Einwirkung von Wasser bei 100° Aethylenglykol und Propylenglykol aus den Bromüren darzustellen. Im letzteren Falle entsteht neben Propylenglykol auch Aceton. Beim Amylenbromür wurde durch Einwirkung von Wasser statt Glykol Amylenoxyd erhalten, dessen Bildung leicht begreiflich ist. Es erscheint übrigens wohl denkbar, dass sich die verschiedenen isomeren Amylenbromüre bei dieser Reaction verschieden verhalten. (Wien. Anz. 1878. 168.)

L. Claisen und **F. H. Morley**, Ueber eine *neue Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure*. Aethyloxalylchlorid setzt sich mit Quecksilberdiphenyl beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in Quecksilberphenylchlorid u. Phenylglyoxyläther um. (Ber. Chem. Ges. 11. 1596.)

G. H. U. Harrow, Ueber *Pyrotritarsäure und Carbopyrotritarsäure*. (J. Chem. Soc. **33**. 425; C.-Bl. 1878. 611.)

Worm Müller und **J. Hagen**, Ueber *angebliche Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrat*. 1. Ueber *die von* Salkowski *beschriebene Verbindung von Traubenzucker mit Kupferoxydhydrat*. Salkowski (Pflüg. Arch. 6. 228) hat angegeben, dass es ihm gelungen sei, einen in Wasser unlöslichen blaugrünen Körper darzustellen, der auf 1 Mol. Zucker 5 Mol. Kupferoxydhydrat enthalte. Man müsse, um diese Verbindung zu erhalten, zu 1 Mol. Zucker in Lösung 5 Mol. Kupfersulphat und 10 Mol. Natronhydrat setzen; die ganze Zuckermenge werde dann in Verbindung mit allem Kupferoxyd ausgefällt, so dass das neutrale Filtrat nur Natriumsulphat enthalte. Die Verff. haben diese Versuche genau nach Salkowski's Angaben wiederholt und gefunden, dass der entstandene Niederschlag allerdings Zucker hartnäckig zurückhält, so dass er selbst durch lange fortgesetztes Waschen nicht zu entfernen ist, dass aber dieser Niederschlag nicht als eine chemische Verbindung angesehen werden darf, da sie wechselnde Mengen von Zucker enthält. Auch wird nicht, wie S. angiebt, sämmtlicher Zucker durch das Kupferoxyd mit niedergerissen, sondern in den Waschwässern ist immer eine gewisse Menge enthalten. — S. giebt weiter an, dass der Niederschlag, welcher nach ihm eine aus bestimmten Molekülen bestehende Verbindung ist, sich in Natronlauge löst, dass diese Lösung beim Kochen reducirt wird und glaubt sich nun im Stande, den Process und die quantitativen Verhältnisse bei der Trommer'schen Probe zu erklären: „Die Trommer'sche Reaction verläuft somit in zwei Phasen: in der Bildung der oben angegebenen Verbindung und in Auflösung derselben in der überschüssigen Kalilauge, welche bald zersetzend einwirkt" (a. a. O. 221). Da, wie die Verff. nachgewiesen haben, diese Verbindung nicht existirt, so kann die hier gegebene Beschreibung des Verlaufes der Reaction, wie sie in die Lehrbücher von Neubauer und Vogel und Hoppe-Seyler aufgenommen ist, nicht ganz correct sein.

2. Ueber *die von* Hoppe-Seyler und Fileti *angegebenen Verbindungen von Traubenzucker mit Kupferoxyd*. Hoppe-Seyler sagt in seinem Handb. der physiol.- und patholog.-chem. Anal. 3. Aufl. S. 108: „Eine wässerige Lösung von Traubenzucker löst reichlich Aetzkalk auf, ebenso auch Kupferoxydhydrat. Die dunkelblaue Flüssigkeit, die man durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in Traubenzuckerlösung erhält, ist jedoch sehr zersetzlich, schon nach kurzem Stehen scheidet sich ein gelbes oder rothes Pulver, Kupferoxydul, aus, während die Lösung sich entfärbt; hierbei wird der Zucker oxydirt, indem Ameisensäure, Oxymalonsäure, vielleicht auch Essigsäure u. ein dem Dextrin ähnlicher Körper, entstehen". Dasselbe wird in der 4. Aufl. (1875) S. 124 wiederholt. Zur Controle haben die Vff. verschiedene Versuche angestellt, welche mit Bestimmtheit ergeben, dass der Traubenzucker Kupferoxydhydrat nicht löst. Ferner theilt Fileti (C.-Bl. 1875. 340) mit, dass er zwei sogen. Kupferglykosate dargestellt hat, von welchen das eine der Formel $C_6H_6Cu_3O_6 + 2H_2O$ entspricht und das andere 64,48 p. c. Cu enthalten soll, woraus die Formel $(C_6H_7O_6)_2(Cu_3)_5$ abgeleitet wird. Zwar entstehen unter den von Fileti angegebenen Umständen Kupferglykosate, diese sind aber nicht Verbindungen von Zucker mit Kupferoxyd allein; sie enthalten auch Kali. Sie sind also Doppelverbindungen, und mit diesen werden sich die Vff. in einer anderen Arbeit beschäftigen (s. d. folg. Notiz), in welcher sie das Verhalten des Zuckers zu Kupferoxyd in alkalischer Lösung besprechen werden. (Pflüger's Arch. 17. 568.)

Worm Müller und **J. Hagen**, Ueber *Verbindungen von Traubenzucker mit Kupferoxyd und Kali*. Die Verff. haben mehrere Versuchsreihen ausgeführt, von denen die erste bestimmt war, die Fähigkeit des Traubenzuckers zu ermitteln, Kupferoxydhydrat in alkalischer Flüssigkeit zu lösen. Das Ergebniss war folgendes:

1 Mol. Zucker löst mittels			1 Mol. KOH		1 (bis 1,5) Mol. $Cu(OH)_2$		
1	„	„	4	„	2	„	
1	„	„	5	„	2,5	„	
1	„	„	6	„	2,75	„	

Da das in solcher Weise gelöste Kupferoxydhydrat mit dem Zucker u. dem Alkali sich nur in chemischer Verbindung befinden kann, so wurde eine Versuchsreihe angestellt, um die Existenz solcher Verbindungen darzuthun. Es gelang in der That zwei Verbindungen von Zucker mit Kupferoxyd und Kali zu erhalten, von denen die eine auf 1 Mol. Zucker 1 Atom Cu und 1 At. K, die andere auf 1 Mol. Zucker 2 At. Cu und 1 At. K enthält. — Die dritte Versuchsreihe wurde angestellt, um unlösliche Verbindungen von Traubenzucker mit Kali und Kupferoxyd zu erhalten. Dieselbe führte zu dem Resultate, dass der permanente Niederschlag, welcher in einer Alkali im Ueberschusse enthaltenden Zuckerlösung bei der Anwendung von 4—5 Mol. Kupfersulphat auf 1 Mol. Zucker sich bildet, aus Kupferoxydhydrat besteht und keine in Wasser unlösliche Doppelverbindung von Zucker mit Kupferoxyd und Kali enthält.

In einer Nachschrift machen die Vff. auf eine bereits vor 7 Jahren veröffentlichte Arbeit von Ad. Claus (J. pr. Chem. [N. F.] 4. 63) aufmerksam, von der sie indess erst nach Vollendung ihrer Arbeit Kenntniss gewonnen haben. In derselben findet sich folgende Stelle: „So weit meine noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen reichen, vermag 1 Mol. Zucker nicht weniger als 3 Mol. Kupferoxyd zu lösen — aber für die Aufnahme eines jeden Moleküles des letzteren ist die Gegenwart einer ganz bestimmten Menge freien Alkalis nothwendig, eine Beobachtung, die so eigenthümlich ist, dass sie ein eingehenderes Studium geboten erscheinen lassen muss". (Pflüger's Arch. 17. 601; 18. 25.)

J. Kamenski, Ueber die *Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze*. 2. Mitth. (vgl. S. 371). Einwirkung von Brom und Chlor auf Guanidincarbonat. (Ber. Chem. Ges. 11. 1600.)

H. E. Armstrong, *Darstellung von Mesitylen*. Die einfache Darstellungsweise beruht auf der ungleichen Stabilität der Sulphosäuren des Mesitylens und des Pseudocumols. Das durch fractionirte Destillation von Xylolen und höher siedenden Kohlenwasserstoffen möglichst vollständig getrennte, bei ungefähr 160—170° siedende Gemisch von Mesitylen und Pseudocumol aus Steinkohlentheer wird zuerst mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure behandelt, und das entstandene Gemenge von Sulphosäuren und überschüssiger Schwefelsäure wird vorsichtig mit Wasser versetzt, bis die ersteren sich als ölige Schicht trennen. Das Oel wird abgezogen und mit ungefähr dem gleichen Volum gewöhnlicher Salzsäure in genügend starken geschlossenen Flaschen etwa eine Stunde auf 100° erwärmt; die Mesitylensulphosäure wird vollständig, die Pseudocumolsulphosäure aber noch nicht zersetzt. Um das Pseudocumol rein zu gewinnen, thut man am besten, zuerst die Pseudocumolsulphosäure aus der salzsauren Lösung mittels Schwefelsäure zu fällen; nachher wird die rohe Sulphosäure nach Jacobsen durch Umkrystallisiren aus einigermaassen verdünnter Schwefelsäure gereinigt und schliesslich durch ein- bis zweistündiges Erhitzen auf 140—150° mit conc. Salzsäure in Pseudocumol und Schwefelsäure gespalten. Im Vorübergehen erwähnt Vf., dass die von Biedermann und Ledoux über Mesitol gemachten Beobachtungen richtig sind. (Ber. Chem. Ges. 11. 1697.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmer**, Ueber das *Aurin*. Nachdem die Vff. gezeigt, dass diesem Farbstoffe die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ zukommt, suchten sie die Bedingungen festzustellen, unter denen er entsteht. Die Darstellung gelingt, wenn man Oxalsäure auf phenolsulphosaures Barium einwirken lässt, oder wenn man ein Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol erhitzt und allmälig Oxalsäure zugiebt. Die Bildung scheint nach der Gleichung

$$3\,C_6H_6O + C_2H_2O_4 = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2\,H_2O$$

vor sich zu gehen. (Ber. Chem. Ges. 11. 1556.)

E. Ador und **A. Rilliet**, Ueber *Kohlenwasserstoffe, erhalten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlormethyl und Benzol*: 1. *Xylole*. (Ber. Chem. Ges. 11. 1627.)

R. Benedikt, Ueber *Pentabromresorcin*. Dasselbe giebt mit Anilin Tribromanilin u. Tribromresorcin, mit Zinn u. Salzsäure erst Tribromresorcin, dann Resorcin. Liebermann's Tribromresochinon giebt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Tetrabromdiresorcin. (Ber. Chem. Ges. 11. 1559.)

H. Ewald, Ueber einige *Cörulignonderivate*: Hydrocörulignonkalium, $C_{16}H_{16}K_2O_6 + 4H_2O$, Hexamethoxyldiphenyl, $C_{12}H_4(OCH_3)_6$, Dibromhexamethoxyldiphenyl, $C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$. (Ber. Chem. Ges. 11. 1623.)

Caseneuve, *Extraction der Hippursäure*. 1 l Herbivorenharn wird bis auf etwa 100 ccm eingedampft, mit 200 g Gyps und 20 g Alaun versetzt und im Wasserbade völlig eingetrocknet. Hierbei entwickeln sich durch die Einwirkung des Alauns reichliche Mengen Kohlensäure aus den Carbonaten, welche immer im Harn der Pflanzenfresser enthalten sind, und die Hippursäure wird aus ihrer alkalischen Verbindung abgeschieden. Man mengt den Trockenrückstand mit zerstossenem Glase und erschöpft ihn durch Extraction mit warmem Aether. Ein grosser Theil der Hippursäure scheidet sich dann beim Abkühlen des ätherischen Extractes in völlig weissen Krystallen ab und der Rest wird in etwas gefärbtem Zustande durch Abdampfen des Aethers gewonnen. (J. Pharm. chim. [4] 28. 323.)

W. Königs, *Einwirkung von rauchender Salpetersäure und salpetriger Säure auf Benzolsulphinsäure*. In der Absicht, die Constitution des von Otto u. Ostrop (1867. 555) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzolsulphinsäure erhaltenen Körpers $C_{12}H_{16}N_2S_2O_6$ näher zu untersuchen, hat Vf. die Darstellung desselben nach den gegebenen Vorschriften wiederholt, doch ist es nicht gelungen, eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu erhalten. Zwar stimmen die Eigenschaften des erhaltenen Productes mit den von Otto und Ostrop angegebenen überein, allein die Stickstoffbestimmung gab stets nur die Hälfte von der Menge, welche die obige Formel verlangt. Es berechnet sich vielmehr aus den Analysen die Formel $C_{12}H_{15}NS_2O_7$. — Ebenso wenig konnte durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluolsulphinsäure ein Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2S_2O_6$ erhalten werden (vgl. Otto und v. Gruber 1868. 677); vielmehr ergab die Analyse auch hier die Formel $C_{14}H_{15}NS_2O_7 = (C_6H_3SO_3)_2NO$. Dieselbe Verbindung entsteht endlich durch Erwärmen der

Dibenzsulphhydroxamsäure, $(C_6H_5SO_2)_2NHO$, für sich allein auf 90°, wobei eine lebhafte Entwickelung rother Dämpfe stattfindet. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1588.)

E. v. Gerichten und **W. Rössler**, Ueber die *α-Oxyparatoluylsäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1586.)

L. Barth, Zur Geschichte der *Dioxybenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1569; C.-Bl. 1878. 564.)

L. Barth, Ueber *Thymooxycuminsäure*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1571; C.-Bl. 1878. 692.)

A. Goldschmidt, Ueber die *drei isomeren Tolidine*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1624.)

A. Ladenburg, Einfache Methode zur *Darstellung der Aldehydine*. (Vgl. S. 373.) Dieselbe erfolgt schon beim Schütteln verdünnter wässeriger Lösungen eines Orthodiaminchlorhydrates mit dem betreffenden Aldehyd. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1648.)

H. Schiff, Ueber *Aldehydderivate aromatischer Amine*. An ein Furfurolderivat des Benzidins, welches Vf. vor Kurzem (S. 456) erwähnt hat, reihen sich ähnliche Derivate anderer aromatischer Amine, welche, wie z. B. Diphenylamin, Metatoluylendiamin, mit dem Furfurol und Säure metallisch glänzende Salze bilden, welche sich mit prachtvoll carmoisinrother Farbe in Weingeist lösen. Bei der Bildung der Basen wird für jedes NH_3 unter Wasserabscheidung ein $C_5H_4O_2$ aufgenommen, und bei der Bildung der Chlorhydrate tritt für jedes HCl auch wieder ein H_2O in die Verbindung ein, so dass die Chlorhydrate wieder die Elemente der Constituenten vollständig enthalten. Die Chlorhydrate zersetzen sich auch leicht unter Entfärbung in Furfurol und in Chlorhydrat des aromatischen Amins, namentlich im directen Sonnenlichte. Die früher (1870) von Stenhouse erhaltenen Furfurolderivate des Anilins und Toluidins schliessen sich zwar ihren Eigenschaften, nicht aber ihrer Zusammensetzung nach an obige Verbindungen an, während von dem von Ladenburg beschriebenen Furfurolderivate des Orthotoluylendiamins (S. 373) gerade das Umgekehrte gesagt werden kann. Nach dem Vorgehenden war zu vermuthen, dass ein Amin, welches die Carboxylgruppe und somit ein Säureelement in sich einschliesst, sich direct mit dem Furfurol vereinigen müsse. Es hat sich diese Vermuthung auch für die Amidobenzoësäure (Meta) bestätigt. Beide Körper vereinigen sich direct oder auch bei Anwendung der wässerigen Lösung der Säure. Die Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2.C_5H_4O_2 \\ CO.OH \end{matrix}$ bildet kleine, rothgrüne, metallglänzende Nadeln, welche in Masse blauschwarz aussehen und sich mit prachtvoll rother Farbe in Weingeist lösen. — Die Monamine und Amidosäuren der Fettkörpergruppe verhalten sich gegen Furfurol verschieden von den entsprechenden aromatischen Verbindungen und nur mit Harnstoff und Allantoin konnten Derivate mit ähnlichen Eigenschaften erhalten werden. — Amidobenzoësäure vereinigt sich auch noch mit anderen Aldehyden. (Ber. Ch. Ges. **11**. 1694.)

O. Wallach und **H. Bleibtreu**, Zur Kenntniss *organischer Thioverbindungen*. Bei der *Einwirkung von Alkylbromiden und -jodiden auf Natriumdiacetanilid* wird eine Verbindung von der empirischen Formel $C_{10}H_{13}NS$ erhalten, welcher wahrscheinlich die Structurformel $CH_3C \leqslant \begin{matrix} SC_2H_5 \\ NC_6H_5 \end{matrix}$ zukommt, nicht, wie man nach der Constitution des Thiacetanilids, $CH_3C \leqslant \begin{matrix} S \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$, hätte erwarten sollen, $CH_3C \leqslant \begin{matrix} S \\ N(C_2H_5)C_6H_5 \end{matrix}$. Es würde hier, wenn sich dies bestätigt, der erste Repräsentant einer mit den Thiamiden isomeren Körperclasse vorliegen. W. erörtert die Möglichkeit einer derartig constituirten Verbindung aus dem Diacetanilid. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1590.)

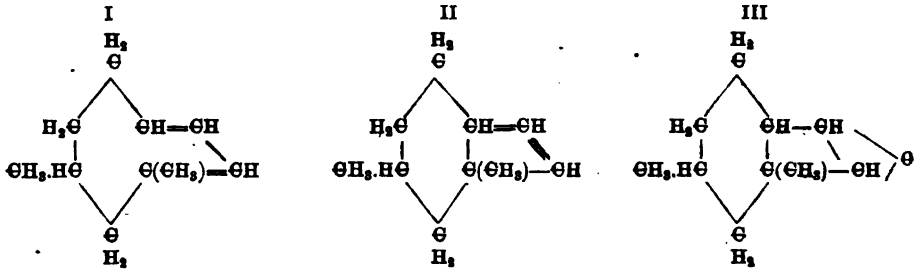
W. v. Miller, Ueber *Styrol*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1450.)

E. Fischer und **O. Fischer**, Zur Kenntniss des *Triphenylmethans*. Triphenylmethanchlorid giebt mit Quecksilbercyanid das Triphenylmethancyanid oder Triphenylacetonitril, und aus diesem wird durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge oder besser durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Eisessiglösung die Triphenylessigsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1598.)

K. Buchka, *Reduction des Acetophenons*. Vorläufige Erwiderung gegen Engler, S. 488. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1550.)

H. E. Armstrong, Ueber *Terpentin- und Campherformeln*. Schon früher hat Vf. über die Unzulänglichkeit der gegenwärtig gebräuchlichen Ansichten sich ausgesprochen (S. 117.) Jetzt schlägt er einige Formeln vor, welche, obschon vielleicht nicht allen Verhältnissen entsprechend, doch wohl wenigstens als Fingerzeige zur weiteren Entwickelung dieser Frage dienen können. Es wären wohl hauptsächlich zwei Classen der Terpene zu unterscheiden; erstens diejenigen, welche sich direct mit zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure vereinigen lassen und bei der Oxydation als Hauptproducte Säuren der sogen. Fettreihe liefern; und zweitens diejenigen, welche sich nur mit einem Molekül Chlorwasserstoffsäure vereinigen lassen, und, wenn die Versuche Ribau's als maassgebend zu betrachten sind, bei Oxydation Campher liefern. Zur ersten Classe gehören die Terpene aus Citronenöl, Orangeöl etc., und wohl auch das amerikanische und französische Terpentinöl; als der zweiten Classe angehörig sind nur vorläufig die sogen. Campher zu betrachten, und vielleicht auch das Tereben

Diese zwei Classen dürften durch die Formeln I und II ausgedrückt werden. Dem Campher selbst käme die Formel III zu, welche erklärt, 1. dass Campher einfach durch Aufnahme



von drei Atomen Sauerstoff zu Camphersäure wird; 2. dass diese Säure eine derjenigen zweibasischen Säuren ist, welche ein Anhydrid liefern und daher zwei Carboxylgruppen enthält, welche an zwei benachbart zusammenhängende Kohlenstoffatome angehängt sind; und 3. dass Camphersäure ein Hydroderivat des Metaxylols ist. Die Bildung des Cymols u. aller anderen Propyl- (wahrscheinlich Isopropyl-) Derivate aus den Terpenen und dem Campher wäre durchgreifender Molecularumlagerung zuzuschreiben. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1698.)

J. Kachler, Ueber den *Borneocampher*, $C_{10}H_{18}O$. Durch die Vermittelung des orientalischen Museums war es möglich, diese so seltene und theure Campherart aus Singapôre zu beziehen. Vf. beschreibt die Eigenschaften zweier Sorten dieses Naturproductes, sowie auch die des durch Sublimation gereinigten Borneols, u. findet dieselben übereinstimmend mit den früheren Angaben von Pelouze. Nur das optische Drehungsvermögen erwies sich nicht ganz gleich. Durch Salpetersäure wurde gewöhnlicher Campher mit allen seinen Eigenschaften gewonnen, der weiterhin die früher schon beschriebenen Oxydationsproducte lieferte. Phosphorpentachlorid wirkt sehr heftig ein u. erzeugt das Borneolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, welches bei 157° schmilzt, optisch activ ist und durch Wärme leicht zersetzt wird. Mit viel Wasser in Röhren auf 95° erhitzt, zerfällt es in Salzsäure und Borneocamphen, $C_{10}H_{16}$, einen festen, mit dem Terpentinöle isomeren Kohlenwasserstoff, der bei 51° schmilzt, bei 161 bis 163° siedet und im geschmolzenen Zustande bei 85° C. um 20,0° nach rechts dreht. Durch Destillation des Borneolchlorides für sich, oder mit starken Basen, entstehen meist flüssige Producte, wahrscheinlich Borneen etc. In ähnlicher Weise wie Phosphorchlorid wirkt auch rauchende Salzsäure und analog Bromwasserstoffsäure auf Borneol. Mit diesem natürlichen Borneol wurde auch das künstliche Borneol verglichen. Vf. beschreibt eine praktische Methode, das Borneol aus Campher in grösseren Mengen darzustellen, und findet, dass dabei zwei sonst gleiche, aber optisch entgegengesetzt drehende Borneole entstehen, eine Beobachtung, die kurz vorher auch Montgolfier machte. Das künstliche Borneol liefert mit Salpetersäure, Phosphorchlorid etc. dieselben Producte wie das natürliche Borneol, woraus sich eine weitere Bestätigung für die Behauptung M's., das künstliche Borneol sei identisch mit dem natürlichen, ergiebt. (Wien. Anz. 1878. 167.)

C. Graebe, Ueber *Alizarinblau*. Dieser Farbstoff, über welchen Vf. vor Kurzem (S. 360) berichtet, hat wahrscheinlich die Formel $C_{17}H_9NO_4$. Er liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub eine Base von der Formel $C_{17}H_{11}N$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1646.)

C. Liebermann und **P. Seidler**, Ueber *Chrysarobin und die angebliche Chrysophansäure im Goapulver*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1603.)

C. Liebermann, Ueber die *Synthese von Anthrarufin und Chrysazin vom Anthracen aus*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1610.)

C. Liebermann und **K. Boeck**, Ueber *Anthracendisulphosäure und deren Umwandlung in Anthrarufin*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1613.)

C. Liebermann und **O. Hörmann**, Ueber die *Formeln des Rhamnetins und Xanthorhamnins*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1618.)

Fr. Sestini, *Darstellung von Glycyrrhizin aus der Süssholzwurzel*. (Stazioni agrar. ital. **7**. 10; Ber. Chem. Ges. **11**. 1690.)

H. Skraup und **G. Vortmann**, Zur Kenntniss des *Cinchonidins*. Die Vff. haben das mit dem Cinchonin isomere Cinchonidin untersucht und gemäss der Vermuthung des einen von ihnen gefunden, dass es desgleichen nach $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt ist. Diese Formel wurde durch Analyse der freien Base, des Platindoppelsalzes, des Chlorhydrates u. neutralen Sulphates nachgewiesen. Die gemässigte Oxydation des Cinchonidins verlief gleichfalls ganz genau so wie es früher als wahrscheinlich ausgesprochen wurde. Auch das Cinchonidin zerfällt gemäss der Gleichung

$$C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = C_{18}H_{20}N_2O_2 + CH_2O_2$$

in Ameisensäure und einen neuen in Wasser, wenn auch schwierig, löslichen Körper, der

dem *Cinchotenin* äusserst ähnlich, aber von ihm doch verschieden ist. Er ist linksdrehend, wird sowohl von verdünnten Säuren als Alkalien leicht gelöst; die entstehenden Verbindungen, mit Ausnahme des Sulphates, krystallisiren aber nicht. Dieser neue Körper, der nur schwach basische Eigenschaften besitzt, wird *Cinchotenidin* genannt, um einerseits seine Abstammung, andererseits seine Isomerie mit dem Cinchotenin auszudrücken. Aus mit den Cinchonidinsulphaten angestellten Versuchen ging hervor, dass die bisher über das Homocinchonidin gemachten Erfahrungen nicht hinreichend sind, die Individualität dieser vermeintlich neuen Base zu erweisen. (Wien. Anz. 1878. 167; Ber. Chem. Ges. **11**. 1518.)

O. Hesse giebt Bemerkungen zu der vorstehenden Mittheilung, sowie zu den beiden früheren von Skraup (S. 680). (Ber. Chem. Ges. **11**. 1520.)

P. Jannasch und **Chr. Rump**, Die *Auffindung des Vanillins in der Siam-Benzoë*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1634.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ol. Hammarsten, Ueber das *Paraglobulin*. (Pflüger's Arch. **18**. 38.)

L. Disqué, Ueber *Urobilin*. Die Resultate der Untersuchung sind folgende. Das von Maly künstlich dargestellte Urobilin ist als reiner Körper wohl kaum anzusehen. Durch weitere Reduction von Bilirubin oder Urobilin erhält man ein farbloses Product, das im Spectrum keinen Streifen mehr zeigt und bei der Behandlung mit Chloroform an der Luft sich in Urobilin verwandelt. Diese Umwandlung in Urobilin geschieht durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft. Anwesenheit von Säure scheint die Sauerstoffaufnahme aus der Luft und darum auch die Rückbildung in Urobilin zu begünstigen. Ein in den Reactionen dem reducirten farblosen Urobilin entsprechender Körper findet sich im normalen Urin und ist offenbar identisch mit dem Chromogen Jaffé's. Aus dem reducirten Urobilin im Harn bildet sich, bei der Behandlung des Harns mit essigsaurem Blei, Alkohol und Salzsäure, Urobilin. Auch im pathologischen Urin ist neben dem Urobilin derselbe farblose Körper vorhanden. Der Urobilinstreif wird beim Stehen an der Luft viel stärker. Im frischen normalen Harne konnte Vf. nicht wie Jaffé Urobilin spectroskopisch nachweisen; nur nach längerem Stehen an der Luft fand sich im concentrirten Urin manchmal der Urobilinstreifen. Im pathologischen Harn findet sich das Urobilin sehr reichlich bei allen Krankheiten, bei welchen eine sehr geringe Menge Harn entleert wird, also besonders bei reichlicher Schweisssecretion und bei Stauung des Blutes im Venensystem, z. B. bei Herzfehlern, Lungenerkrankungen, besonders bei Pneumonie etc. Die Menge des Urobilins im Harn ist nicht wie Bogomolow angegeben u. wie vielfach angenommen, proportional mit der Höhe des Fiebers. Bei sehr hohem Fieber ist oft kein Urobilin im Harn spectroskopisch nachzuweisen. (Z. f. phys. Chem. **2**. 259.)

D. de Jonge, Ueber das *Secret der Talgdrüsen der Vögel und sein Verhältniss zu den fetthaltigen Hautsecreten der Säugethiere, insbesondere der Milch*. Untersucht wurde das Secret der Bürzeldrüse (Glandula uropygii) von Gänsen und wilden Enten. Die qualitative Untersuchung ergab Caseïn, Albumin, einen phosphorhaltigen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper (Nucleïn), einen phosphorhaltigen, in Aether löslichen, verseifbaren Körper (Lecithin), Fette mit niederen und höheren fetten Säuren, endlich einen bis jetzt noch unbekannten dem Cholesterin in den Löslichkeitsverhältnissen und im Aussehen ähnlichen, in den Reactionen dagegen von ihm und von dem von E. Schulze (1873. 169) im Wollfette nachgewiesenen Isocholesterin durchaus verschiedenen unverseifbaren Körper. (Dieser hat sich, wie Vf. später mittheilt, als *Cetylalkohol* erwiesen.) Von unorganischen Substanzen ergaben sich als vorhanden Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Chlor; ausserdem als wahrscheinliche Bestandtheile freie Fettsäuren, sowie Spuren von Kalium- und Natriumseifen. Nicht vorhanden sind Zucker und Harnstoff. Die Untersuchungen wurden angestellt, um eine Vergleichung des Secretes mit Sebum und Milch vorzunehmen, worüber Vf. noch berichten wird. (Z. f. physiol. Chem. **2**. 156 287.)

Joh. Gad, Zur Lehre von der *Fettresorption*. (Arch. f. Physiol. 1878. 181.)

L. Brieger, Ueber *Phenolausscheidung bei Krankheiten und nach Tyrosingebrauch*. (Z. f. physiol. Chem. **2**. 241.)

W. Stöder, *Alkaloidbestimmung der Bolivia-Chinarinden* auf der internationalen Gartenbauausstellung in Amsterdam. (Arch. Pharm. [3] **13**. 244.)

7. Analytische Chemie.

E. A. Grete, Ueber die *Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak*. Die Reduction der Salpetersäure beim Glühen mit Natronkalk geht glatt und rasch von Statten, wenn man die salpetersaure Verbindung mit Xanthogenat mischt. Vf. will auch das Verhalten organischer Nitroverbindungen unter gleichen Bedingungen studiren. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1557.)

E. A. Grete, Ueber die *Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Substanzen*. Um

organische Substanzen, wie Horn, Wolle etc. für die Verbrennung mit Natronkalk genügend zu zerkleinern, wendet Vf. Schwefelsäure an. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1558.)

E. Marchand, Ueber das von Adam vorgeschlagene Verfahren zur *Analyse der Milch* (S. 663). Vf. erhebt den Anspruch, der Erste gewesen zu sein, welcher das Verhalten der Milch beim Mischen derselben mit Alkohol und Aether und einer geringen Menge kaustischen Natrons gezeigt hat. In einer der Académie de Médicine im J. 1854 überreichten Schrift habe er, auf die von ihm beobachteten Thatsachen gestützt, eine neue Methode zur Bestimmung der Butter in der Milch und ein dazu dienendes Instrument, das Lactobutyrometer, beschrieben (1856. 319). Die Angaben des letzteren seien von verschiedenen Chemikern, insbesondere von Poggiale und Soubeiran als richtig anerkannt worden, sein Gebrauch habe sich ziemlich rasch erweitert und gegenwärtig benutze man es in mehreren Militärhospitälern Frankreichs, sowie in den Hospitälern von Paris und in Laboratorien, in denen man häufig Milchanalysen auszuführen habe. Um eine Bestimmung damit zu machen, mischt man 10 ccm Milch mit 1 oder 2 Tropfen Natronlauge, 10 ccm Aether von 62° u. 10 ccm Alkohol von 86°. Die Flüssigkeit bedeckt sich bald mit einer öligen Schicht, deren Volum in einem directen und constanten Verhältnisse zum Buttergehalte steht. Man berechnet letzteren mittels einer sehr einfachen Formel, ohne dass man dabei vorher zu verdampfen oder die Wage zu benutzen braucht, und die Bestimmung lässt sich in wenigen Minuten ausführen. — Hiernach sei, wie Vf. sich ausdrückt, die von Adam ausgeführte Methode nur eine Variante der seinigen und habe durch die vorgenommene Aenderung nur an Einfachheit verloren, ohne an Genauigkeit zu gewinnen. (C. r. **87**. 425.)

A. Adam, Bemerkung zur vorstehenden Notiz. Vf. hebt hervor, dass seine Methode mehr leiste als das Lactobutyrometer von Marchand. Dieses gestatte nur die Bestimmung der Butter, während Vf. zugleich die Butter, das Lactin und das Caseïn bestimme. Ferner *bestimme* Marchand den Buttergehalt nicht, sondern *berechne* ihn nur aus einer auf zwei Hypothesen gegründeten Formel; bei des Vfs. Methode dagegen werden die drei genannten Substanzen isolirt und gewogen. Endlich vollziehe sich im Lactobutyrometer Alles innerhalb einer geschlossenen Röhre und entziehe sich der Controle. Was die Uebereinstimmung der Reagentien betrifft, so sei daran zu erinnern, dass Marchand allerdings zuerst das interessante Verhalten der Milch gegen jene gezeigt habe; allein er habe geglaubt eine Verbindung nach festen Verhältnissen vor sich zu haben, während doch nur eine mehr oder weniger concentrirte Lösung vorliege. Auch seien, wie Vf. zu zeigen verspricht, die Resultate veränderlich. Endlich bemerkt er, dass er Alkohol, Aether und Natron in von Marchand abweichenden Mengen und in umgekehrtem Verhältnisse, sowie zu einem abweichenden Zwecke anwendet. Denn während Marchand sich bemüht, die Butter auf zwei Theile und in zwei verschiedene Schichten zu vertheilen, wird sie nach seiner Methode ganz in der oberen Schicht angesammelt und isolirt. Aus diesem Grunde ist die Anwendung von stark verdünntem Alkohol und von überschüssigem Aether nöthig. (C. r. **87**. 457.)

R. Finkener, Ueber die *Bestimmung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon*. (Ber. Chem. **11**. 1638.)

A. Senier u. **A. J. G. Lowe**, *Prüfung auf Glycerin*. (J. Chem. Soc. **33**. 438; C.-Bl. 1878. 618.)

D. Lindo, Ueber eine *Reaction auf Glykose*. Wenn man die gelbe krystallinische Verbindung, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin (S. 325) erhält, in Kali- oder Natronlauge löst, so erhält man eine Flüssigkeit, welche durch Glykose in Folge der reducirenden Wirkung derselben gelb und darauf intensiv blau gefärbt wird. Um diese Reaction zu zeigen, löst man $^1/_2$ Gran der Substanz in einer Maassunze Kalilauge, bringt einen Theil der so erhaltenen gelben Lösung in eine Probirröhre, erhitzt zum Sieden und fügt 2 oder 3 Tropfen verdünnter Traubenzuckerlösung hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht sofort in intensives Blau über. Rohrzucker bringt diese Wirkung wenig oder gar nicht hervor. Vf. hatte gehofft, diese Reaction zur Bestimmung des Zuckers im Harne anwenden zu können, doch erwies sie sich hierzu als nicht geeignet, da die normalen Bestandtheile des Harnes nicht ohne Einwirkung auf das Reagens sind. Von 120 Proben zuckerfreien Harnes gaben allerdings 98 keine Reaction, dagegen wurden 12 dunkler, 8 grün und 2 entschieden blau gefärbt. (Chem. N. **38**. 145.)

E. Reichardt, *Nachweis des Chloroforms und Vorkommen des Dextrins im Harne*. Chloroform reducirt die Fehling'sche Lösung und zwar ist diese Reaction eine höchst genaue, indem die kleinsten Mengen Chloroform bei genügend verdünnter Fehling'scher Lösung die Reduction nach wenigen Augenblicken Kochens bewirkt. Diese Reaction ist nun allgemein auf den Nachweis des Chloroforms im Urin übertragen worden u. wird auch in der neuesten (7ten) Auflage der Harnanalyse von Vogel und Neubauer als solcher aufgeführt. Gleichzeitig ist allerdings das von Maréchal empfohlene Verhalten des Chloroformdampfes mit aufgeführt, welcher durch einen Luftstrom aus dem Urin ausgetrieben und durch eine glühende Porcellanröhre geleitet werden soll. Das so frei werdende Chlor soll mit Silberlösung gefällt und so qualitativ, wie quantitativ das Chloroform erkannt und bestimmt werden. So richtig und werthvoll diese Reactionen des Chloroforms sind, sobald keine störenden Nebenbestandtheile vorhanden sind, so vorsichtig sind dieselben zu handhaben bei so

zusammengesetzten Gemischen, wie unter allen Umständen der Harn es sein wird. Einmal finden sich in dieser Flüssigkeit leicht Zucker oder zuckerähnliche Stoffe, welche die Fehling'sche Flüssigkeit reduciren, ja wiederholt soll in Folge von Chloroformwirkung Zucker im Harne beobachtet worden sein, sodann enthält der Harn stets Chlorverbindungen, von denen doch vorher bewiesen sein möchte, dass sie die Maréchal'sche Probe nicht beeinträchtigen, ehe man dieselbe so unmittelbar auf dieses Gemenge übertragen kann. Bei einer grossen Zahl von Harnuntersuchungen auf Chloroformgehalt, bald nach der Anwendung des Chloroforms vorgenommen, auch erst später etc., ist es dem Vf. niemals gelungen, Chloroform im einfachen Destillate des Harns nachweisen zu können. Stets trat dagegen die Reaction auf Fehling'sche Flüssigkeit ein, wenn auch erst nach einigen Minuten Kochens und so gestaltet, wie sie Dextrin giebt oder wie die Reaction des Dextrins (Glykogens?) im Harne verläuft, wie Vf. dieselbe zuerst im J. 1874 (S. 53) veröffentlichte. Hierbei tritt bei dem Kochen des alkalisch gemachten Urins mit Fehling'scher Lösung zuerst Entfärbung ein, bei Mehrzusatz grünliche Färbung, dann gelblichgrüner bis gelblichrother Niederschlag, kurz es erscheint nicht die sonst rasch verlaufende rothe Abscheidung des Kupferoxyduls, wie sie Traubenzucker alsbald zeigt. Prüft man Chloroform in dem Verhalten gegen Indigolösung, gleich dem Zucker, so tritt die Entfärbung nicht ein, bei den fraglichen Urinproben jedoch stets, so dass diese Reaction noch mehr auf Zucker oder zuckerähnlichen Stoff deutet, nicht auf Chloroform. Reines, mit Alkohol vollständig vom anhängenden Zucker befreites Dextrin bewirkte die Entfärbung der Indigolösung gleichfalls nicht, dagegen sehr leicht das gewöhnliche käufliche. Somit dürfte die Reaction der Fehling'schen Lösung im Harne nach Chloroformgebrauch weit mehr auf einen Gehalt von Zucker, oder noch häufiger auf Dextrin (Glykogen?) zu deuten sein. Weitere Prüfungen, zu denen diese Zeilen Anlass geben möchten, müssen dies Verhalten festzustellen suchen. Vielleicht würde der Einfluss des Chloroforms eine Abscheidung von Glykogen, als Vorstufe der Zuckerbildung, im Urin bewirken u. demnach immerhin auf die Einwirkung des Chloroforms einen rückwirkenden Schluss gestatten. Hierbei erwähnt Vf., dass es ihm sehr häufig gelungen ist, seit seiner ersten Veröffentlichung die besprochene Dextrinreaction im Harne zu erhalten, bei rückgehendem Diabetes mellitus, bei beginnendem etc., und dass Aerzte von diesem Verhalten wiederholt sehr brauchbare Fingerzeige für die Diagnose des Krankheitszustandes erlangten. (Arch. Pharm. [3] 13. 252.)

Ueber die Wirksamkeit einer schwingenden Bewegung zum Hervorrufen der Zersetzung explosiver Stoffe u. des Siedens überhitzter Lösungen,

von

D. Gernez.

In einer Untersuchung über die übersättigten Gaslösungen hat Vf. gezeigt, dass, wenn man Glasröhren mit genügender Sorgfalt reinigt, sich darin Gaslösungen, die bei 2—3 Atmosphären gesättigt wurden, lange Zeit aufbewahren lassen, obwohl die Röhren frei in einem Mittel geöffnet sind, welches nur verschwindend kleine Mengen des Gases gelöst enthält. Er hat nachgewiesen, dass, wenn innerhalb der Flüssigkeit weder durch die Glaswandungen noch durch darin befindliche feste Körper eine Gasatmosphäre zurückgehalten wird, die Abscheidung des gelösten Gases nur an der freien Oberfläche stattfindet, und zwar nur durch einen Austausch von Schicht zu Schicht, welcher mit ausserordentlicher Langsamkeit von Statten geht, wenn die Temperatur constant ist, und man konnte auf diese Weise mehrere Monate lang übersättigtes Selterwasser in einer offenen Röhre von 40 cm Länge aufbewahren. Führt man aber Gasblasen in diese übersättigte Flüssigkeit, so wird jede zum Sitze einer um so reichlicheren Gasentwickelung, je grösser unter sonst gleichen Umständen ihre Oberfläche ist. Eines der wirksamsten Mittel aber, um die Gasentbindung in solchen Flüssigkeiten hervorzubringen, besteht darin, dass man das die Flüssigkeit einschliessende Gefäss in eine vibrirende Bewegung versetzt. Füllt man eine Röhre von mehr als 1 m Länge und 5—8 cm Durchmesser mit gewöhnlichem Selterwasser, hält dieselbe senkrecht und reibt die untere Hälfte mit einem schwach befeuchteten Tuche,

so dass ein schwacher Ton entsteht, so entwickeln sich schnell reichliche Mengen Gasblasen, welche an Grösse rasch zunehmen, so dass sie einen grossen Theil der Flüssigkeit aus der Röhre austreiben.

Gewisse von dem Vf. früher beobachtete Analogien zwischen der Gasentwickelung aus übersättigten Lösungen und der Zersetzung explosiver Körper veranlassten ihn, den Einfluss einer energisch vibrirenden Bewegung auf diese beiden Erscheinungen genauer zu untersuchen. In der vorliegenden Note beschränkt er sich auf die Mittheilung der hauptsächlichsten Resultate.

Was die Zersetzung der explosiven Körper betrifft, so wurde hauptsächlich mit der unter dem Namen salpetrige Säure bekannten Flüssigkeit gearbeitet, welche sich am Boden des Gefässes abscheidet, wenn man Untersalpetersäure tropfenweise in durch Eis abgekühltes Wasser fallen lässt. Zu diesem Zwecke wurde eine etwa 1 m lange und 6 mm weite Glasröhre genügend gereinigt, indem man darin successive heisse Kalilauge, siedendes Wasser, heisse Schwefelsäure und siedenden Alkohol längere Zeit verweilen liess und zuletzt mit destillirtem Wasser auswusch. Die Röhre wurde sodann zu $^3/_4$ mit ausgekochtem destillirten Wasser gefüllt, nochmals beinahe auf 100° erhitzt und in Eis gebracht. Endlich liess man in dieses Wasser klare Untersalpetersäure fliessen, worauf sich am Boden derselben eine blaue Schicht von salpetriger Säure und darüber eine farblose Schicht von Salpetersäure bildete. Unter diesen Bedingungen kann man die Röhre langsam und vorsichtig bis auf 20° erwärmen, ohne dadurch die geringste Zersetzung zu veranlassen. Auch lässt sie sich mehrere Tage lang unverändert aufbewahren, vorausgesetzt, dass kein gasförmiger Körper hineingebracht wird. Hebt man eine solche Röhre aus der Flüssigkeit und reibt ihren unteren Theil, so dass ein kräftiger Longitudinalton entsteht, so wird die Flüssigkeit plötzlich auf mehrere Meter weit fortgeschleudert. Hierbei zersetzt sich die salpetrige Säure explosionsartig in Stickoxyd und Salpetersäure. Die Schnelligkeit dieser Zersetzung rührt wie beim vorigen Versuche daher, dass durch die der Flüssigkeit mitgetheilte vibrirende Bewegung, wenn dieselbe energisch genug ist, eine Unterbrechung der Continuität der Lösung in zahlreichen Punkten eintritt; es bilden sich hierdurch viele freie Oberflächen, an welchen die Zersetzung sich vollziehen kann; überdies zersetzt sich, wie aus Versuchen von Berthelot hervorgeht, die salpetrige Säure mit Wärmeentwickelung, und die Temperaturerhöhung, welche hierdurch momentan in der Flüssigkeit erzeugt wird, vermehrt die Geschwindigkeit der Gasentwickelung noch beträchtlich.

Auch überhitzte Flüssigkeiten beginnen unter dem Einflusse einer vibrirenden Bewegung zu sieden: Bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt über der normalen Temperatur liegt, ist ein solcher Versuch schwer auszuführen; allein es gelingt sehr leicht, wenn man Substanzen anwendet, deren normaler Siedepunkt beträchtlich unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt. Im Uebrigen verfährt man in derselben Weise. In Röhren, die in der oben angegebenen Weise gereinigt sind, ist es nicht schwer, solche Flüssigkeiten zu überhitzen und sie auf Temperaturen zu bringen, welche 10°, 20°, 30° und noch mehr über dem normalen Siedepunkte der Flüssigkeit bei gewöhnlichem Luftdrucke liegen. Man kann sich z. B. des Aethylchlorides bedienen, welches bei dem Drucke von 1 Atmosphäre bei 11° siedet und welches man leicht bis auf 25° erwärmen kann, ohne dass es zu sieden beginnt; oder noch besser, schweflige Säure, welche bei —11° siedet und sich noch bis +10° flüssig erhalten lässt; doch diejenige Flüssigkeit, welche sich am besten zu diesem Versuche eignet, ist das Methylchlorid, dessen Siedepunkt bei —23° liegt und welches jetzt leicht zugänglich ist. Man verfährt folgendermassen. Auf eine sorgfältig gereinigte Röhre setzt man einen Trichter mit Filter und lässt die Flüssigkeit durch dieses fliessen, indem man den Hahn des Gefässes, worin jene enthalten ist, öffnet. Eine kleine Menge des Aethers verdampft und kühlt den Trichter sowie die Röhre stark ab, worauf

sich letztere rasch füllt. Da die Verdampfung des Aethers nur an der Oberfläche stattfindet, so geht dieselbe sehr langsam von Statten, so dass in einer Stunde das Niveau kaum um 1 cm sinkt; die durch diese Verdampfung erzeugte Kälte ist hinreichend, um die Temperatur unterhalb des normalen Siedepunktes zu erhalten. Ist die Röhre mit trockner Luft umgeben, so ist die Wiedererwärmung sehr langsam; rascher erfolgt dieselbe, wenn man in gewöhnlicher Luft arbeitet, indem der Dampf sich auf der Oberfläche der Röhre zu Schnee condensirt, welcher allmälig schmilzt. Bringt man, nachdem die Schmelzung stattgefunden, die Röhre zum Vibriren, so tritt sofort ein höchst energisches Sieden ein, welches indess bald wieder aufhört u. nicht wie bei den vorigen Versuchen die Flüssigkeit hinaustreibt. Dies erklärt sich daraus, dass durch die rasche Dampfbildung eine grosse Menge Wärme gebunden wird und eine solche Abkühlung der nicht verdampften Flüssigkeit bewirkt, dass die Temperatur bis auf den normalen Siedepunkt sinkt. (C. r. **86**. 1549.)

Kleine Mittheilungen.

Unterscheidung von geöltem vom nicht geölten Weizen, von C. Himly. Die bisher in Vorschlag gebrachten Erkennungsmittel von geöltem Weizen, wie Curcumapulver, Camphor, Behandlung mit Fett lösenden Mitteln, bewähren sich bald aus diesem bald aus jenem Grunde nicht. Dagegen lässt folgende höchst einfache Methode nichts zu wünschen übrig. Man schüttelt in ein völlig reines und trocknes Gläschen den zu untersuchenden Weizen mit einer kleinen Menge des zum Bedrucken der Etiquettes etc. angewendeten feinst gemahlenen Broncepulvers. Darauf schüttet man auf trocknes Filtrirpapier den Weizen aus und reibt denselben damit. Im Falle derselbe geölt ist, vergoldet er sich dabei schön. Im entgegengesetzten Falle reibt sich das Broncepulver wieder ab. (Correspondenzbl. d. V. anal. Chem. 10; Ind.-Bl. **15**. 359.)

Verschmelzung von nickelhaltigem Magnetkies zu Kragerö in Norwegen, von Fr. Bode. Der in Kragerö zur Verhüttung kommende Magnetkies hat bis zu 3 p. c. Gehalt an Nickel; der Gehalt der Erze im Durchschnitte ist aber nur 1,25 p. c. Der Magnetkies ist meistens feinkörnig im Gesteine eingesprengt. Zunächst werden ohne vorherige Röstung die Erze mit Zuschlag an Raffinirschlacke in dreiförmigen Schachtöfen von 4,40 m Höhe niedergeschmolzen. Von den hierbei fallenden Producten wird die Schlacke sofort abgesetzt; der Rohstein ist auf 3,5 p. c. Nickel angereichert, mit etwas Kupfer. Er wird in Stadeln geröstet. Der geröstete Stein wird in kleinen Krummöfen mit einer Form wiederum niedergeschmolzen. Diese Oefen sind 1,30 m hoch und haben 0,95 m auf 0,63 m Querschnitt. Die Schlacken mit 1 bis 1,5 p. c. Kobalt (das bisher nicht gewonnen wurde) gehen zum Rohschmelzen zurück. Die erzielte Speise hat nunmehr 30 p. c. Nickel und 15 p. c. Kupfer. Sie wird neuerdings in denselben Krummöfen nochmals niedergeschmolzen, und die fallenden Schlacken werden ebenfalls zum Rohschmelzen zurückgegeben. Die erblasene eisenfreie Speise enthält 60 Nickel, 30 Kupfer und 10 Schwefel. Man mahlt nun diese Speise und röstet sie in kleinen Flammöfen völlig todt. Die Oxyde werden mit Kohlenpulver in Graphittiegeln reducirt, wobei ein Product fällt mit 68 Nickel, 2 Silicate und 30 Kupfer; dasselbe wird mit Zusatz von Kupfer nochmals auf eine direct verkäufliche Legirung von 50 p. c. Kupfer und 50 p. c. Nickel, mit Spuren von Eisen, umgeschmolzen. (Pol. J. **229**. 376.)

Die chemischen Wirkungen der Diffusion, von Albr. Kossel. 1. Thl. In seinen Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten hatte bereits Graham gezeigt, dass in gewissen Salzlösungen, wenn man sie der Diffusion oder der Dialyse (Membrandiffusion) unterwirft, eine Aenderung in dem Verhältnisse der Bestandtheile des Salzes zu einander hervorgerufen werden kann. Das Salz wird hierbei theilweise oder vollständig in einen leichter diffusiblen und einen schwerer diffusiblen Theil gespalten; ersterer geht ins Diffusat über, letzterer bleibt im Rückstande. Die Reihe von Beispielen, welche Graham für diese Erscheinung aufgefunden, ist später durch andere noch vermehrt, und es hat namentlich Maly diese chemische Wirkung der Diffusion verwerthet zur Erklärung der Bildung saurer Secrete aus dem alkalischen Blute (1876. 278). Die hohe physiologische Bedeutung, welche dieser Zersetzung durch Dialyse beigelegt werden muss, und auf die auch bereits Graham hingewiesen hatte, veranlasste den Vf., diese Frage einer systematischen Untersuchung zu unterwerfen.

Bisher war die Zerlegung folgender Substanzen durch die Diffusion bekannt: Doppelt schwefelsaures Kali, Alaun, schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak u. Kali, schwefelsaure Alkalien in Gegenwart von Kalk, essigsaure Thonerde, salzsaures Eisenoxyd, essigsaures Eisenoxyd, Chlornatrium, -calcium,

-magnesium und Eisenchlorür in Gegenwart von Milchsäure, Chlornatrium und -calcium in Gegenwart von phosphorsaurem Natron, Kalium-Vanadylosulphat und saures Vanadylosulphat. Es geht aus den bisherigen Untersuchungen über die Zersetzung durch Dialyse hervor, dass die Fähigkeit, diese Zersetzung einzugehen, bei verschiedenen Substanzen eine äusserst verschiedene ist. Es liegt nahe, die Bedingungen für die Zersetzbarkeit eines Salzes durch Dialyse darin zu suchen, dass einer seiner Bestandtheile ein leicht diffusibler, ein anderer ein schwerer diffusibler ist. Allein schon die Thatsache, dass die salzsaure Thonerde unzersetzt diffundirt, während das doppeltschwefelsaure Kali durch Dialyse in hohem Maasse zersetzt wird, zeigt, dass dieser Umstand nicht der allein maassgebende ist. Eine befriedigende Erklärung für diese Vorgänge scheint sich zu bieten, wenn man sie mit den Resultaten vergleicht, welche über die chemischen Wirkungen des Wassers und über die Constitution wässeriger Salzlösungen gewonnen sind.

Bereits BERTHOLLET zeigte, dass das Wasser in gewissen Fällen eine seiner Menge proportionale chemische Wirkung ausübt, und dass es im Stande ist, chemische Verbindungen zu lösen. Dieselbe Zersetzung des sauren schwefelsauren Kalis, welche GRAHAM später durch Dialyse hervorrief, erhielt BERTHOLLET durch alleinige Wirkung des Wassers.

Mit Hülfe thermochemischer Methoden untersuchten später andere Forscher, besonders BERTHELOT, die Constitution der Salzlösungen. Auch er wies in der wässerigen Lösung vieler Salze eine Zersetzung nach, welche zunimmt mit der Wassermenge, und abnimmt mit der Menge überschüssiger Säure oder Basis. BERTHELOT fand, dass die Lösung des Kaliumdisulphates zu betrachten ist als Kaliumdisulphat, Kaliumsulphat und Schwefelsäure.

Da die Zersetzungsproducte der Salze ein Diffusionsvermögen haben, welches mehr oder weniger von dem des ursprünglichen Salzes verschieden ist, so muss das Diffusat einer solchen Lösung eine Zusammensetzung erhalten, welche von derjenigen der ursprünglichen Lösung abweicht. Da ferner die Zersetzung dieser Salze zunimmt, wenn die Menge der überschüssigen freien Säure oder Basis abnimmt, so muss ein weiterer Theil des Salzes in Zersetzung treten, wenn die durch Zersetzung des Salzes gebildete freie Säure durch Diffusion fortgeschafft wird, d. h. wenn sie schneller diffundirt, als das ursprüngliche Salz. Wenn z. B. aus der Lösung von saurem schwefelsauren Kali ein Bruchtheil der Schwefelsäure durch Diffusion fortgeschafft ist, so wird ein weiterer Theil des Kaliumdisulphates in Kaliumsulphat und Schwefelsäure zersetzt.

Wenn diese Erörterung eine richtige ist, so ist der in Rede stehende Vorgang nicht in allen Fällen als eine rein mechanische Trennung aufzufassen, sondern in gewissen Fällen als eine chemische Zersetzung, hervorgerufen durch die Diffusion, welche das Gleichgewicht der in wässeriger Lösung bestehenden Verbindungen stört. Jedenfalls lässt sich aus den angegebenen Verhältnissen erkennen, dass das Studium der Zersetzung durch Dialyse stets ausgehen muss von den Veränderungen, die durch das Lösungsmittel selbst hervorgerufen werden. Aehnliche Gesichtspunkte für die Betrachtung dieses Vorganges sind bereits von WIEDEMANN und HORSTMANN angedeutet.

Nach dieser Auffassung ging Vf. bei seinen Versuchen von solchen Verbindungen aus, bei denen die Zersetzung in wässeriger Lösung bereits untersucht ist. Das erste Experiment wurde mit Eisenchloridlösung angestellt, das schon von früheren Forschern untersucht war, hier aber mehr in Beziehung zu der von WIEDEMANN gemessenen Zersetzung der wässerigen Lösung geprüft werden sollte. Es zeigte sich, dass die Lösung von Eisenchlorid durch Dialyse zerlegt wird, indem mehr Salzsäure diffundirt als dem diffundirten Eisenoxyd äquivalent ist; dass diese Zerlegung mit der Zeit zunimmt, während gleichzeitig in Folge des Diffusionsstromes die Concentration abnimmt. Dieses Resultat steht im Einklange mit der von WIEDEMANN bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Zersetzung des Eisenchlorids in wässeriger Lösung und mit der Thatsache, dass diese Zersetzung durch Verdünnung gesteigert wird. Sie darf also als Stütze der oben ausgesprochenen Vermuthungen gelten.

Die weiteren Versuche, denen keine entsprechenden Erfahrungen über das Verhalten der wässerigen Lösungen gegenübergestellt werden konnten, bezogen sich auf Chlormagnesium, Brechweinstein und Jodlithium. An diese schlossen sich Experimente mit den physiologisch wichtigeren Eiweisssubstanzen, nämlich den Verbindungen von Pepton mit Chlor und Calcium, von Santonin mit Quecksilberchlorid und von Eiweiss mit kohlens. Natron. In allen Versuchen zeigte sich eine Zersetzung in Folge der Diffusion. Da jedoch diese Experimente noch zu keinen allgemeineren Schlussfolgerungen geführt, soll auf diese hier nicht weiter eingegangen werden. (Z. f. physiol. Chem. **2.** 158; Naturf. **11.** 334.)

Zur Ferment-Theorie der Salpeterbildung, von J. H. STORER. Vf. hat eine interessante Bestätigung der Theorie SCHLÖSINGS, nach welcher die Salpeterbildung im Boden durch lebende Fermente veranlasst wird (1877. 247; 1878. 51. 390), durch eine Untersuchung gefunden, die er anstellte, um die Wirkung oxydirender Agentien auf Ammoniumverbindungen zu studiren. Er stellte eine Reihe von 11 Flaschen hintereinander auf, die durch Korke luftdicht verschlossen waren und nur ein Eintritts- und ein Austrittsrohr hatten; die erste enthielt sorgfältig gereinigtes, destillirtes Wasser, No. 2 eine Lösung von Chlorammonium, No. 3 dieselbe Lösung und Eisenoxydhydrat, No. 4 dieselbe Ammoniaklösung und Eisenoxydulhydrat, No. 5 dasselbe wie 3 und Kohle aus Zucker, No. 6 Chlorammonium, schwarzes Manganoxyd und Zuckerkohle, No. 7 Torf und Wasser, No. 8 Torf und Chlorammonium, No. 9 Torf und Eisenoxydhydrat, No. 10 Torf, Eisenoxydhydrat und

Chlorammonium, No. 11 reines Wasser. Die Flaschen waren in der genannten Reihenfolge mit einander verbunden, und dann wurde mittels eines Aspirators Luft, die sorgfältig gereinigt worden, durch den Apparat in der Richtung von 11 nach 1 vierzehn Tage lang durchgeleitet. Bei der Analyse des Inhaltes der einzelnen Flaschen gaben nur die Flaschen 8, 9 und 10 starke Reactionen von Stickstoffoxyden, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 11 waren ganz frei davon, 7 gab eine schwache Reaction; am stärksten war die Reaction in No. 10. Als dieselben Versuche wiederholt wurden mit Torf, der vorher durch warme Säuren gereinigt worden war, war das Resultat ein negatives: es blieb jede Reaction auf Nitrate oder Nitrite aus; und zwar war das Fehlen der Reaction nicht durch irgend einen Nebenumstand bedingt, indem ein geringer Zusatz von salpetersaurem Kali zum Inhalte sofort sich durch die Reaction verrieth. Es war somit in der zweiten Versuchsreihe die Salpeterbildung ausgeblieben, und zwar ganz entsprechend der Theorie Schlösing's, weil die warme Säure alle im Torfe enthaltenen Fermente getödtet hatte. (Amer. J. [3] 15. 444; Naturf. 11. 339.)

Ueber die Reduction des Indigos unter Mitwirkung von Glycerin, von Prud'homme. Wird fein gemahlener Indigo in Wasser zertheilt, kohlensaures Alkali und teigförmiges Zinkoxydul zugefügt und das Ganze zum Kochen erhitzt, so ist die Reduction des Indigos immer nur eine unvollständige. Ersetzt man hierbei das Wasser durch Glycerin, so geht die Reduction schon in der Kälte vor sich, die Flüssigkeit färbt sich mehr und mehr grünlich, und bei 110 bis 120° erhält man eine rein gelbe Lösung von vollkommen reducirtem Indigo. Vf. ist auf diese interessante Eigenschaft des Glycerins durch Jeanmaire's Vorschlag, die Baumwolle vor dem Aufdrucken des Solidblaues mit Glycerin zu präpariren, geführt worden. Nach seinen weiteren Ausführungen ist die Beihilfe des Zinnoxydulniederschlages nicht absolut nothwendig; vielmehr ist das Glycerin für sich allein bei Gegenwart von Aetznatron im Stande, den Indigo zu desoxydiren. Werden 2 g Indigo mit 125 ccm reinem, starkem Glycerin von 1,2390 spec. Gew. und mit 16,0 ccm Natronlauge von 1,3298 spec. Gew. $^1/_2$ Stunde verkocht, so ist die Reduction des Indigos an der grünlichen Färbung der Flüssigkeit und an dem gleichzeitig auftretenden charakteristischen Geruche derselben deutlich zu erkennen. Die Erklärung für diesen chemischen Vorgang findet sich in der von Dumas und Stas schon vor längerer Zeit veröffentlichten Mittheilung, dass Glycerin durch kaustisches Natron unter Freiwerden von Wasserstoff in essigsaures und ameisensaures Natron übergeführt wird nach der Gleichung: $C_3H_8O_3 + 2NaHO = C_3H_3O_3Na + CHO_2Na + H_4$. Wird das Kochen der Flüssigkeit länger fortgesetzt oder die Temperatur der Flüssigkeit wesentlich erhöht, so wird der Indigo nicht blos reducirt, sondern sogar theilweise zerstört; wenigstens scheint das damit verbundene Entstehen einer gummiartigen, grünlichen Masse darauf hinzudeuten.

Vf. hat dieses Verhalten des Glycerins gegenüber dem Indigo praktisch zu verwerthen versucht, in der Hoffnung, eine verbesserte Vorschrift für Zürcher's Dampfindigoblau damit erreichen zu können. Letzterem ist es wirklich gelungen in einer aus Indigo, Zinnoxydulhydrat und doppelt oder einfach kohlensaurem Alkali zusammengesetzten Druckfarbe den Indigo auf der Baumwolle im Dampfkasten zu reduciren und zu befestigen. Allein es glückten nur die Versuche im Kleinen, wo mit einem grossen Ueberschusse von feuchtem Dampf im Verhältniss zu der in dem Dampfkasten befindlichen bedruckten Waare gearbeitet werden konnte.

Die neue Vorschrift für das Dampfindigoblau ist nun folgendermaassen angegeben. In 0,5 l weissem Glycerin werden 250 g Senegalgummi und 300 g krystallisirte Soda aufgelöst und der kalten Lösung 45 g gemahlener Indigo und 150 g teigförmiges Zinnoxydul zugefügt. Doch hat sich gezeigt, dass auch mit dieser Vorschrift nur Dämpfversuche im Kleinen gelingen, sowie dass auch bei den gut durchgeführten kleinen Versuchen auf der Baumwolle nur ein mattes, graues Blau befestigt wird. Ebenso wenig lieferte die Behandlung des Zürcher'schen Dampfblaues in einem kochenden Glycerinbade ein besseres Resultat; der Indigo wird zwar vollkommen reducirt, aber nicht gleichzeitig in dem Maasse gelöst, dass eine so genügende Menge des reducirten Indigos in die Baumwollenfasern eindringen kann, welche nöthig ist, um nach der Oxydation an der Luft den Eindruck einer satten blauen Farbe hervorzubringen.

Die reducirende Wirkung des Glycerins bleibt nichts desto weniger interessant genug. Seine Anwesenheit beschleunigt ebenso die bekannte Reduction des Indigos mittels Zinkstaub oder mittels Glykose, und schliesslich hat Vf. gefunden, dass auch Alizarin, Nitroalizarin und Rufigallussäure beim Erwärmen mit Glycerin, Zinnoxydul und kohlensaurem Alkali reducirt werden, indem alle drei Farbstoffe hierbei eine schmutzig gelbe Flüssigkeit liefern, welche von den ursprünglichen Substanzen wesentlich verschiedene Producte gelöst enthält. (Pol. J. **229**. 546.)

Steffen's Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus Melasse. Dieses Verfahren stammt aus Oesterreich u. ist, um es vom Elutionsverfahren zu unterscheiden, Substitutionsverfahren genannt worden. Dasselbe geht ebenfalls von der Bildung des Zuckerkalkes aus, nur vermeidet es den Gebrauch des Alkohols bei dem Auswaschen desselben, was eine grosse Verbesserung sein würde. Dieses Verfahren besteht darin, dass ein flüssiger Zuckerkalk von grosser Reinheit mit Melasse hergestellt wird, welcher entweder bei der Saturation dem Rübensafte beigemischt oder direct verarbeitet werden kann. Durch Zusatz des Zuckerkalkes in den Rübensaft bei der Saturation gewinnt man den ganzen krystallisirbaren Zucker, welcher in der Melasse enthalten ist, minus 5 p. c. Durch die getrennte Verarbeitung des Zuckerkalkes gewinnt man ebenfalls allen krystal-

lisirbaren Zucker der Melasse, minus 8 p. c. (Z. d. V. f. d. Rübenzucker-Ind. d. deutsch. Reiches 1878. 750.)

Mineralien aus Kalusz, von J. Niedzwiedzki. Steinsalz kommt daselbst in Krystallen vor, wie dies wo anders nicht vorkommt. Es ist nämlich eine Combination von $\infty O \infty$ und ∞O_2. Auch eine eigenthümliche fasrig-blätterige Verwachsung von Steinsalz und Sylvin (Chlorkalium) wurde dort vorgefunden. — Anhydrit kommt in Kalusz in kugeligen, strahlenförmige Textur zeigenden Gebilden vor. Er ist ziemlich durchsichtig, fast farblos, übrigens dem Stassfurther sehr ähnlich. Die Räume zwischen den Anhydritkugeln sind durch Sylvin ausgefüllt. — Vf. beschreibt auch den Kalkspath aus Zdzary im galizischen Tatra-Gebirge. Derselbe kommt daselbst in ziemlich grossen Krystallen, die nur durch die Flächen des Hauptrhomboëders R. begrenzt sind. Dieses Vorkommen des Kalkspaths nur in diesen Rhomboëdern ist sehr selten. (Arch. Pharm. [3] 13. 270.)

Technische Notizen.

Apparate zum Pasteurisiren des Bieres, nach C. Leyser, Ch. Ross und R. Portner. Nach Leyser besteht das erprobteste Mittel, um Exportbier haltbar zu machen, in der Anwendung von Wärme, da erfahrungsgemäss die Hefe im feuchten Zustande schon bei 53° getödtet wird. Will man Flaschenbier durch das Erwärmungsverfahren (Pasteurisiren) haltbar machen, so ist ein Hauptaugenmerk auf die Verkorkung zu richten, da von einem vollkommen luftdichten Verschlusse mit der Erfolg abhängt; einen solchen herzustellen, ist man aber nur dadurch im Stande, dass man tadellose Korke anwendet, welche vor ihrer Verwendung entweder in Wasser einzuweichen oder mit Paraffin zu imprägniren sind, und diese mittels der Verkorkungsmaschine in den Hals der Flaschen eintreibt. Die verkorkten Flaschen bringt man nun in ein Gefäss mit Wasser und steigert die Temperatur des letzteren so langsam als möglich auf 56°, was entweder durch freies Feuer oder mittels Dampf bewerkstelligt werden kann. Hat das Wasser diese Temperatur angenommen, so lässt man die Flaschen zur gehörigen Durchwärmung ihres Inhaltes $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden darin verweilen. Die Befürchtung, dass bei dieser Temperatur wohl die Hefe und deren Sporen, nicht aber die übrigen Pilzgebilde getödtet würden, ist unbegründet. — Ein Brauereibesitzer in Augsburg, welcher ein umfangreiches Exportgeschäft nach Südafrika betreibt und seine aus 16 bis 17 p. c. Stammwürzen erzeugten Biere nath obiger Methode conservirt, hat von seinen Abnehmern noch nie die Klage hören müssen, dass das Bier im hefentrübenZustande angelangt wäre, trotzdem dasselbe nach der 40 Tage andauernden Seereise noch weitere 14 Tage zu Lande transportirt werden muss, bis es an seinem Bestimmungsorte angelangt und dort unter dem Einflusse einer tropischen Hitze noch wochenlang bis zu seinem vollständigem Verbrauche aufbewahrt wird. (Das Musterbrauhaus 1877. 104; Pol. J. **229.** 437.)

Ross hat, um den bei obigem Verfahren vorkommenden etwa 4 p. c. betragenden Bruch zu vermeiden, einen Apparat construirt, in welchem die Erhitzung in einem geschlossenen Kessel unter starkem Druck vorgenommen wird. Auf die nähere Beschreibung dieses Apparates im Originale sei hiermit verwiesen. (D. P. No. 252 v. 7. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. **11.** 262; Pol. J. **229.** 437.)

Portner hat einen anderen Apparat zu gleichem Zwecke construirt, bei welchem das Bier, bevor man es in Flaschen füllt, in Röhren erhitzt wird. (Amer. Bierbr. 1878. 137; Pol. Journ. **229.** 438.)

Ueber Knapp's eisengares Leder. Dasselbe fängt an, in die Praxis überzugehen. Die erste grosse Gerberei nach dem neuen Verfahren ist soeben in Petersburg im Bau. Eine der ersten Lederfabriken Russlands (Osipoff u. Co.) hat es unternommen, das eisengare Leder in Russland einzuführen und wird demnächst die Fabrication beginnen. — Knapp hat soeben eine kleine Flugschrift über „die Rothgerberei und die Mineralgerbung" herausgegeben, welche sich hauptsächlich gegen das Urtheil von Müntz (Chef des travaux chimiques à l'institut agronomique am Conservatoire des Arts et Métiers) über mineralgares Leder richtet. Müntz hat letzteres für keine chemische Verbindung erklärt; während die Lohe sich chemisch mit der Haut verbinde, könne eisengares Leder durch Aether und Säuren entgerbt werden. Knapp weist nun nach, dass lohgares Leder durch Soda oder Ammoniak genau ebenso entgerbt werden könne, und sogar leichter. (Arbeitgeber; Ind.-Bl. 15. 326.)

J. Erfurts neues Bleichverfahren für Papierfabriken. Die langsame Wirkung des Chlors auf Stroh- und Holzstoff scheint durch die Anwesenheit von atmosphärischer Luft in den Zellen und Poren der Faser bedingt zu sein. Im luftleeren Raume muss die bleichende Wirkung des Chlorkalkes daher sehr beschleunigt werden, wodurch dann auch eine bessere Ausnutzung desselben erzielt wird. Erfurt beschreibt einen hierzu geeigneten Apparat. (Papierztg. 1878. 474; Pol. J. **229.** 450.)

Dank's Puddelofen. Die Schwierigkeiten, die sich der Einführung dieses Ofens entgegenstellten und die zunächst in der Construction selbst begründet waren, sind jetzt durch Verbesserungen in der Bauart, grössere Feuerungsfläche und durch Anbringen von Kühlvorrichtungen überwunden worden. JOHN T. WILLIAMS, Director der Mille Vale-Hütte bei Pittsburg, der das Verdienst hat, den Ofen für dauernden Betrieb tauglich gemacht zu haben, beschreibt die Arbeit in demselben wie folgt: Der Einsatz beträgt 900 Pfd. und wird mit der nöthigen Zuschlagsschlacke (Hammer oder Walzensinter) auf einmal eingebracht und nach dem Zurückführen des Ofens in seine Normalstellung das Gebläse angelassen. Nach 15 Minuten wird der Ofen etwas gedreht, um die Roheisenblöcke zu wenden, und dies öfter wiederholt, bis nach ungefähr 43 Min. vom Eintragen der Charge an das Eisen theilweise geschmolzen und im Ganzen weich geworden ist. Darauf wird der Ofen in langsame Rotation versetzt, damit keine Eisenstücke sich festsetzen können, wobei der Puddler mit einer schweren kurzen Stange nachhilft. Ist nach 50 Minuten alles Metall geschmolzen, so beginnt das Steifmachen des Eisens entweder durch Schlacke oder Wasser (die Schlacke wird nicht, wie DANKS es that, abgelassen), und darauf wird bei gesteigerter Hitze der Ofen in schnellere Bewegung versetzt.

Kurz nachher fängt das Metallbad heftig an aufzukochen und schon 20 Minuten nach dem Einschmelzen (ungefähr 63 Min. nach dem Einsetzen) beginnt die Frischeisenbildung, welche so rasch voranschreitet, dass in weiteren 7 Min. das Eisen sich zu ballen beginnt, von dem Rande nach der Mitte zu rollt und bei jeder Umdrehung des Ofens an Masse zunimmt. Der Ofen wird darauf zum Stillstehen gebracht und dann eine scharfe Hitze 3 Minuten lang gegeben, um das Eisen für die Luppenbildung vorzubereiten. Der Ofen wird alsdann wiederum in ganz langsame Bewegung versetzt, so dass das Eisen so lange an den Rändern liegen bleiben muss, bis es durch seine eigene Schwere zu gleiten anfängt. Der Ofen wird dann arretirt und der Puddler leitet die Bildung der Luppe ein, die durch das Zusammenballen des langsam heruntersinkenden Eisens vor sich geht, bis dass die ganze Masse sich zu einer schwammigen porösen Kugel vereinigt hat. Durch Drehen des Ofens um ungefähr $^1/_4$ wird dann die Luppe in die richtige Stellung zum Ausheben gebracht, mittels einer an einem Krahne hängenden Gabelzange ausgezogen und gelangt nun zu den Quetsch- und Walzwerken.

Die Qualität des erhaltenen Eisens ist eine ausgezeichnete, wie aus den von der Keystone Bridge Company angestellten Versuchen hervorgeht. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. 37. 342.)

Fabrication chromsaurer Salze, von CULLOCH DRUMMOND und WILL. J. A. DONALD. (Engl. Pat.) Das gepulverte Chromerz wird mit Kalium- oder Natriumsulphat und Schwefelsäure geglüht. (Ber. Chem. Ges. 11. 1387.)

Verfahren und Vorrichtungen zur Darstellung von Glykose aus Getreide, von S. H. JOHNSON. (D. Pat.) (Ber. Chem. Ges. 11. 1390.)

Fabrication von kaustischen Alkalien, deren Carbonaten, von Chlor und verschiedenen Producten, von DAVID CLOVIS KNAB. Chlornatrium, resp. Chlorkalium, wird mit Bleiglätte gemischt, mit Wasser versetzt, zermalmt und durch Dampf auf 80 bis 90° erhitzt. Hierdurch entsteht Bleichlorid, welches ausgepresst wird, und Alkali. Die kaustische Lauge wird eingedampft. Das Bleichlorid wird mit Ammoniumcarbonat und Wasser zusammengerührt, wobei Salmiak und Bleicarbonat entsteht. Aus jenem wird Ammoniak erzeugt, das Bleicarbonat wird durch Glühen in Oxyd verwandelt und die dabei frei werdende Kohlensäure dient zur Umwandlung des Ammoniaks in Ammoniumcarbonat. Die Zersetzung des Salmiaks erfolgt, um das Chlor zu gewinnen, nicht durch Kalk, sondern durch Manganoxydul, wobei Manganchlorür entsteht. Dieses wird durch Erhitzen an der Luft unter Freiwerden des Chlors in Mangansesquioxyd umgewandelt u. da dieses den Salmiak nicht zersetzt, muss es wieder in Oxydul umgewandelt werden, was durch Erwärmen mit Schwefel geschieht. — Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man das Bleioxyd durch Bleiacetat substituirt. Die hierbei erhaltenen essigsauren Alkalien können als solche in den Handel gehen oder werden durch Wärme zersetzt, wobei Aceton gewonnen wird. (E. P. 3082 vom 13. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1468.)

Verfahren zur Erzeugung eines höheren Glanzes bei der Verzinnung des Weissbleches. Nachdem das Blech gebeizt ist, kommt es in den Fettkessel, welcher mit Palmfett gefüllt ist und in dem es ca. 15 Minuten verbleibt. Aus dem Fettkessel wird das Blech in den Zinnkessel gebracht und gelangt nach Verlauf von 15 bis 20 Minuten, wenn sich eine genügend dicke Schicht Zinn abgelagert hat, in den Bürstkessel, aus diesem in den Passkessel und schliesslich in den Walzkessel, wo das überflüssige Zinn durch zweimaliges Passiren zwischen Walzen vom Bleche abgestreift wird. Ueber diese Walzen wird durch eine Rohrleitung, die mit einem Ventilator in Verbindung steht, ein kalter Luftstrom geleitet, so dass die Bleche, wenn sie aus dem Zinnbade durch die Walzen in die Höhe steigen, von dem kalten Luftstrome rasch abgekühlt werden. Durch die rasche Abkühlung mittels Wind in dieser Weise, direct nach dem Verlassen des Zinnbades, erhalten die Bleche einen so schönen Glanz, wie solcher beim Verzinnen bisher nicht erreicht wurde. (Der Metallarbeiter 1878. 227; Pol. Notizbl. 33. 271.)

Bergwerksbetrieb Oesterreichs im Jahre 1877.

1. *Bergbauproduction.*

Producte	Metr. Ctr.	gegen 1876	Werth in Gulden	gegen 1876
Golderz	1,052	— 698,7	12,780	+ 498
Silbererz	95,615	+ 10,939	3,107,246	+ 627,283
Quecksilbererz	321,120	+ 1,666	773,958	— 324,627
Kupfererz	48,455	+ 2,843	263,584	+ 11,364
Eisenerz	5,387,011	— 162,645	1,864,576	— 159,279
Bleierz	93,998	+ 17,373	1,385,683	+ 286,311
Nickel- und Kobalterz	1,052,7	+ 79,7	11,978	— 8,776
Zinkerz	240,017	— 24,560	342,447	— 105,465
Zinnerz	7,855	—	(unbewerthet)	—
Wismutherz	1,2	— 34,29	458	— 52
Antimonerz	1,733,56	+ 1,277,6	29,039	+ 22,666
Arsenikerz	1,352,5	— 1,460,8	1,352	— 2,711
Uranerz	69,64	+ 0,88	49,892	+ 5,173
Wolframerz	395	+ 395	3,352	+ 3,352
Chromerz	950	+ 651	5,892	+ 4,038
Schwefelerz	63,646	— 34,778	76,084	— 30,865
Alaun und Vitriolschiefer	1,476,613	+ 841,973	91,953	+ 13,906
Braunstein	78,999	+ 11,182	69,854	— 4,375
Bergöl	6,080	+ 180	60,117	+ 4,145
Graphit	118,579	— 8,595	533,382	+ 20,037
Asphalt	791	— 480	946	— 628
Braunkohlen	71,260,192	+1,864,008	14,500,903	— 269,807
Steinkohlen	48,858,634	— 423,860	17,530,272	— 874,353

* Im Jahre 1876 sind keine Wolframerze producirt.

2. *Hüttenproduction.*

Gold	0,087	— 0,488	10,304	— 7,084
Silber	217,689	+ 20,03	2,420,928	+ 65,652
Quecksilber	3,916,2	+ 162,7	938,255	— 153,774
Kupfer	4,691	+ 272	434,651	+ 7,129
Frischroheisen	2,246,713	— 82,014	10,962,414	— 1,093,005
Gussroheisen	348,649	— 58,082	2,774,589	— 329,603
Blei	53,140	+ 10,230	1,313,278	+ 198,245
Glätte	35,020	+ 2,648	786,257	+ 38,430
Nickel	140	— 81	19,740	— 14,606
Zink	45,192	+ 5,401	966,162	+ 17,061
Zinn	1,009	— 1,065	101,738	— 95,237
Antimon	420,67	— 1,025,3	14,723	— 37,407
Arsenik	240	— 28,5	6,066	— 650
Urangelb	45	— 1,0	96,000	+ 262
Schwefel u. Schwefelkohlenstoff	3,051	— 801	35,238	— 9,787
Eisenvitriol	15,189	+ 539	57,062	+ 12,168
Alaun	20,522	+ 1,220	160,462	— 3,840
Schwefelsäure und Oleum	97,391	+ 7,393	1,294,808	+ 55,551
Vitriolstein	58,953	—	147,120	—
Mineralfarbe	14,942	+ 1,273,9	16,240	— 27,085

(Stat. Jahrb. des k. k. Ackerbauministeriums 1877; B.- u. Hüttenm. Ztg. 37. 339.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 46. **Chemisches** 13. November 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber eine neue organische Basis in thierischen Organismen, von PH. SCHREINER. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Narr, Ueber das *Verhalten der Elektricität in verdünnten Gasen.* (Wiedem. Ann. 5. 145.)

F. Braun, Ueber die *Elektricitätsentwickelung als Aequivalent chemischer Processe.* (Wiedem. Ann. 5. 182.)

Stefan, Ueber die *Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol.* (Wiener Sitzungsb. 77. II. 371; C.-Bl. 1878. 369.)

2. Allgemeine Chemie.

Cailletet, Ueber die *Verdichtung der Gase.* (Ann. Chim. Phys. [5] 15. 132.)

A. W. Hofmann, Notiz über *Dampfdichtebestimmung.* (Ber. Chem. Ges. 11. 1684.)

E. Lecher, *Calorimetrische Untersuchung über die Verbindungswärme von Kohlensäuregas und Ammoniakgas zu carbaminsaurem Ammoniak.* Vf. erhielt nach einer neuen indirecten Methode im Mittel aus zwei Versuchen die Zahl von 37700 Cal. als diejenige Wärmemenge, welche frei wird, wenn sich 44 g Kohlensäuregas mit 34 g Ammoniakgas bei einer Temperatur von ungefähr 17° und unter einem Drucke von 710 mm zu festem carbamins. Ammoniak vereinigen. (Wien. Anz. 1878. 177.)

4. Organische Chemie.

Rabuteau, Ueber die *Gegenwart von Isopropyl-, normalem Butyl- und secundärem Amylalkohol im Kartoffelfuselöle.* Durch fractionirte Destillation von Kartoffelfuselöl erhielt Vf. folgende Producte, wo die Mengen auf 1 l Oel berechnet sind:

Isopropylalkohol	Siedep.	85°	150 ccm
Propylalkohol	„	97°	30 „
Gewöhnl. Butylalkohol	„	109°	50 „
Normaler „	„	106,9°	65 „
Secund. Amylalkohol (Methylpropylcarbinol)	„	120°	60 „
Gewöhnl. Amylalkohol	„	132°	275 „
Ueber 132° sied. Antheil	„	—	170 „
Wasser	„	—	125 „
			925 ccm.

Der Rest von 75 ccm bestand aus einem Gemenge von Aldehyd, Aethylacetat und Aethylalkohol. Der Isopropylalkohol wurde durch Elementaranalyse und durch seinen bei 76° siedenden Aether, sowie durch die Eigenschaft, mit oxydirenden Substanzen Aceton zu

geben, charakterisirt. Der normale Butylalkohol auf dieselbe Weise. Sein Essigäther begann bei 125° zu sieden. Der neue Amylalkohol gab einen bei 130° siedenden Aether: Es ist der erste secundäre Amylalkohol. Vf. bemerkt, dass das Oel auch noch tertiären Butylalkohol (Trimethylcarbinol) zu enthalten schien, denn er beobachtete mitunter in dem Halse der Retorte krystallinische Nadeln, welche bei 25° schmolzen. Aehnliche Krystalle hat Hermansson erhalten, welcher den Vf. bei seinen Operationen unterstützte. Die Existenz von Isopropylacetat in dem Kartoffelfuselöle erscheint fast sicher. Diese Resultate besitzen in hygieinischer Beziehung ein gewisses Interesse. (C. r. **87**. 500.)

Prunier, Untersuchungen über den *Quercit*. (Ann. Chim. Phys, [5] **15**. 5; C.-Bl. 1876. 485; 1877. 20. 194. 531. 817; 1878. 213. 562.)

Bauer und **Schuler**, Ueber eine *Synthese der Pimelinsäure*. (Wien. Sitzungber. **77**. II. 289; C.-Bl. 1878. 100.)

O. R. Jackson und **H. B. Hill**, Ueber die *Mucobromsäure*. Die Vff. beschreiben zunächst einige Verbesserungen in der Darstellung dieser Säure, sowie mehrere Salze derselben, den Aethyläther und die *Brommucobromsäure*, $C_4HBr_3O_2$, welche durch Behandlung der Säure mit überschüssigem Phosphorpentabromid erhalten wird. Ferner haben sie die von ihnen früher dargethane Umwandlung der Mucobromsäure in Malonsäure (S. 228*) näher verfolgt. Es hat sich ergeben, dass bei der Einwirkung von Barythydrat auf Mucobromsäure zunächst Ameisensäure und Dibromakrylsäure entstehen:

$$C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3H_2Br_2O_2 + CH_2O_2.$$

Beim Kochen geht letztere zum Theil in Malonsäure über:

$$C_3H_2Br_2O_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4 + 2HBr,$$

zum Theil wird sie in Bromacetylen und Kohlensäure gespalten:

$$C_3H_2Br_2O_2 = C_2HBr + HBr + CO_2,$$

wahrscheinlich mit der vorhergehenden Bildung an Brompropiolsäure: $C_3H_2Br_2O_2 = C_2HBrO_2 + HBr$, welche letztere leicht in Kohlensäure und Bromacetylen zerfällt. — Ueber die Constitution der Mucobromsäure lässt sich noch nichts bestimmtes aussagen, so lange die Natur der bei dieser Zersetzung auftretenden Dibromakrylsäure unbekannt ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1671.)

A. W. Hofmann, Ueber *Methylaldehydbildung*. Vf. hat vor 10 Jahren gezeigt, dass die Producte, welche sich bilden, wenn die Dämpfe von Methylalkohol und Luft auf einer glühenden Platinspirale zusammentreffen, den Aldehyd der Methylreihe enthalten. Es hat sich bei häufiger Wiederholung dieses Versuches gezeigt, dass die Menge des Aldehydes, welche in der aus den Dämpfen condensirten Flüssigkeit enthalten ist, niemals mehr als 1 p. c. beträgt. Ein günstigeres Resultat wird erhalten, wenn man die gemischten Dämpfe durch eine nicht zu enge Platinröhre, welche ein Bündel dünner Platindrähte enthält und gelinde erwärmt wird, leitet. Die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit enthält durchschnittlich 5 p. c. Aldehyd. (Ber. Chem Ges. **11**. 1685.)

Long, Ueber die *Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Bromoform*. Durch die Untersuchungen von Horstmann (S. 146) u. die neueren von R. Bunsen (Gasometrische Methoden 2. Aufl. S. 349 ff.) über die unvollständige Verbrennung der Gase, sowie durch des Vf's. eigene (S. 609) über die Verbrennung der Holzkohle im Wasserdampfe ist gezeigt worden, dass die früher beobachteten einfachen Volumverhältnisse der gasförmigen Producte dieser chemischen Vorgänge nicht die Regel bilden, dass vielmehr die relativen Mengen der Producte nicht sprungweise, sondern stetig mit der Menge der aufeinander einwirkenden Stoffe wechseln. Danach konnte es fraglich erscheinen, ob das einfache Volumverhältniss von 3:1, in welchem Moritz Hermann (Ann. **95**. 211) Kohlenoxyd u. Aethylen als Producte der merkwürdigen Wechselwirkung von Kali, Alkohol und Bromoform erhielt, mit einer Veränderung der Quantitäten dieser Stoffe nicht ebenfalls veränderlich sei. Auf Veranlassung von Lothar Meyer hat Vf. zur Lösung dieser Frage eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden mitgetheilt sind.

Alkoholische Kalilauge wurde mit Bromoform in einem etwa $^1/_4$ l fassenden Kolben gemischt und die aus der Mischung entwickelten Gase, zur Befreiung von mitgerissenem Bromoformdampfe, zunächst durch ein langes U-Rohr, das in einer Kältemischung abgekühlt wurde, darauf durch drei sehr kleine Waschflaschen, deren erste mit Alkohol, die beiden anderen mit Wasser gefüllt waren, geleitet und dann über Quecksilber in kleinen Röhren aufgefangen, aus denen sie in angemessener Menge zur Analyse in das Eudiometer übergefüllt werden konnten. Um den Einfluss der Menge des Kalis zu ermitteln, wurden Lösungen von vier verschiedenen Concentrationsgraden angewandt. Diese wurden durch Auflösen von käuflichem Kalihydrat in etwa seinem halben Gewichte Wasser u. Verdünnen der syrupförmigen Lösung mit Alkohol bereitet. Die erste Lösung war gesättigt und enthielt etwa 40 g Alkali in 200 ccm Lösung. Sie wirkte so heftig, dass ihr etwa $^1/_3$ ihres

---

*Berichtigung: S. 228 Z. 20 v. o. hinter „werden" schalte ein: Die Säure des schwer löslichen Barytsalzes erwies sich aber als Malonsäure; — statt Muconsäure l. Malonsäure.

Volums an Wasser zugesetzt werden musste, um eine etwas verlangsamte Gasentwickelung zu erzeugen. Die zweite enthielt etwa 30, die dritte 20, die vierte 10 g Kali in etwa 200 ccm Alkohol. Die zweite und dritte Lösung gaben eine ruhige und regelmässige Gasentwickelung; die vierte wirkte so langsam, dass die Wirkung durch gelindes Erwärmen in Gang gebracht werden musste und doch nur etwa alle 8 bis 10 Secunden eine Gasblase durch das Quecksilber emporstieg. Die zur Untersuchung bestimmten Proben wurden erst aufgefangen, nachdem die Luft aus dem ganzen Apparate verdrängt war und die Waschflüssigkeiten Zeit gehabt hatten, sich mit den gasförmigen Reactionsproducten, Kohlenoxyd und Aethylen, zu sättigen. Es wurden sehr viele Proben aufgefangen und analysirt. Trotz der angegebenen Vorsichtsmaassregeln gelang es indessen nicht, sie alle frei von Bromoformdampf zu erhalten, dessen Gegenwart sich bei der Explosion durch die Bildung eines Anfluges von Quecksilberbromür zu erkennen gab. Alle Analysen, in welchen ein solcher beobachtet wurde, wurden als unzuverlässig verworfen.

Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse derjenigen Analysen, in welchen eine Bildung von Bromquecksilber nicht stattfand. Die mit 1. bezeichnete ist die eines durch die stärkste Kalilauge entwickelten Gases; in 2. und 3. wurden Gase untersucht, die durch ungefähr gleich concentrirte Lösungen des nächstfolgenden Concentrationsgrades erhalten wurden; in 4. Gas aus der dritten noch schwächeren Lösung und endlich in 5. das aus der schwächsten Lösung entwickelte Gas.

	Nr. des Versuches				
	1.	2.	3.	4.	5.
Anfangsvolumen bei 0° und 1 M.	12,75	22,01	24,03	21,76	20,60
Nach Zusatz von Sauerstoff	73,41	116,59	99,17	104,76	116,11
Nach der Explosion	62,28	97,47	78,01	85,88	98,15
Nach Absorption des CO_2	46,40	70,17	48,10	58,76	72,51.

Zur Berechnung der Ergebnisse dieser Analysen hat Vf. die in Hermann's Abhandlung gegebenen bequemen Formeln benutzt. Setzt man die angewandte Gasmenge = A, das darin enthaltene CO = x, das darin enthaltene C_2H_4 = y, die Contraction = B, die gebildete CO_2 = C, so folgt: (1) $A = x + y$. (2) $B = \frac{1}{2}x + 2y$. (3) $C = x + 2y$.

Wir haben also drei Gleichungen für zwei Unbekannte; d. h. wir können die Zusammensetzung des Gases sowohl aus der Contraction wie aus der gebildeten Kohlensäure berechnen, mithin die eine dieser Bestimmungen als Controle der anderen benutzen.

Aus (1) und (2), d. i. aus der Contraction, ergiebt sich:

$$x = \frac{2}{3}(2A - B) \qquad y = \frac{1}{3}(2B - A);$$

aus (1) und (3). d. i. aus der Kohlensäure:

$$x = 2A - C \qquad y = C - A.$$

Durch Anwendung dieser Gleichungen erhält man für die Zusammensetzung von 100 Raumtheilen:

	Kohlenoxyd			Aethylen		
	aus der Contr.	aus der CO_2	Mittel	aus der Contr.	aus der CO_2.	Mittel
1.	75,13	75,45	75,29	24,87	24,55	24,71
2.	75,42	75,96	75,69	24,58	24,04	24,31
3.	74,61	75,53	75,07	25,39	24,47	24,93
4.	75,45	75,32	75,38	24,55	24,68	24,62
5.	75,19	75,53	75,36	24,81	24,47	24,64.

Die Zusammensetzung des Gases war also in allen Fällen sehr nahezu gleich, und zwar dieselbe, welche Hermann gefunden hatte. Die stärkste wie die schwächste alkoholische Kalilösung lieferte auf drei Volume Kohlenoxyd ein Volum Aethylen. Dass Verf., ebenso wie Hermann, in der Regel eine ganz geringe Menge Aethylen weniger, als diesem Verhältnisse entspricht, gefunden hat, mag daher rühren, dass das Aethylen von den Waschflüssigkeiten Alkohol und Wasser viel stärker absorbirt wird als das Kohlenoxyd und daher von jenem noch etwas zurückgehalten wurde, als dieses schon unverändert hindurchging.

Hermann hat in einem einzigen Falle in dem durch ziemlich starke Kalilösung entwickelten Gase Aethylen und Kohlenoxyd im Verhältnisse von 2:5, statt 1:3 gefunden. Obschon dem Vf. dieses Verhältniss niemals aufgestossen ist, will er nicht bestreiten, dass es unter gewissen, ihm jetzt unbekannten Umständen auftreten könnte. Da indessen auch Hermann in allen anderen Bestimmungen das Verhältniss 1:3 beobachtet hat, in dieser einzigen abweichenden, nur zur Bestätigung ausgeführten Analyse aber ein weniger genaues Verfahren (Behandeln mit Brom im Sonnenlichte und nachheriges Schütteln mit Wasser zur Absorption der Bromdämpfe) angewandt wurde, so scheint die Möglichkeit nicht ganz

ausgeschlossen, dass vielleicht die an dem Verhältnisse 1:3 fehlenden wenigen Volumeinheiten vom Wasser absorbirt oder beim Ueberführen in das Messrohr verloren gegangen sein könnten.

Abgesehen von dieser jedenfalls zweifelhaften Abweichung bestätigen diese Versuche vollständig die Ergebnisse der Hermann'schen Arbeit u. damit die merkwürdige Thatsache, dass Aethylen und Kohlenoxyd, obschon sie durch die Einwirkung des Kalihydrates aus zwei verschiedenen Stoffen, dem Alkohol und dem Bromoform, entstehen, doch unter sich in dem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse von 1:3 Volum- oder Moleculargewichten stehen.

Eine Erklärung dieses nach den oben angeführten Arbeiten über die unvollständige Verbrennung der Gase vielleicht etwas überraschenden Ergebnisses wagt Vf. für jetzt nicht zu versuchen. Nur will er bemerken, dass zwischen beiden Vorgängen, der unvollkommenen Verbrennung frei beweglicher Gastheilchen und der Entwickelung gasförmiger Producte aus dem flüssigen Gemische von alkoholischer Kalilauge u. Bromoform, seiner Auffassung nach kaum eine Analogie bestehen dürfte. Er ist geneigt, letzteren Vorgang als einen rein stöchiometrischen aufzufassen, indem er vermuthet, dass von den drei aufeinander einwirkenden Stoffen zwei sich zunächst zu einer Verbindung vereinigen, welche dann durch den dritten zersetzt wird. Die nach der Mischung sofort eintretende rothbraune Färbung der Flüssigkeit deutet darauf hin, dass ausser den Gasen und dem Bromkalium noch andere Verbindungen entstehen, deren Natur erst durch weitere Untersuchungen festzustellen wäre, ehe wir einen vollkommenen Einblick in das Wesen des Vorganges gewinnen können. (Ann. Chem. **194**. 23.)

Berth und **Goldschmiedt**, Ueber die *Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub*. (Wien. Sitzungsb. **77**. II. 207; C.-Bl. 1878. 323.)

H. B. Hill, Zur *Harnsäureformel*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1670.)

J. Annaheim, Ueber *Tetranitroxysulphobenzid*. Wie im Dinitroxysulphobenzid, $(C_6H_2NO_2OH)_2SO_2$, 2 At. Wasserstoff durch Brom u. Jod ersetzt werden können (1876. 516), so gelingt es auch, dieselben noch durch zwei Nitrogruppen zu ersetzen. Indem man jenes mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. im Wasserbade auf 70—80° erhitzt, entsteht das Tetranitroxysulphobenzid, $[C_6H_2(NO_2)_2OH]_2SO_2$, als fester gelblicher, krystallinischer, ausserordentlich bitter schmeckender, bei 253° schmelzender Körper, welcher sich wie eine starke Säure verhält. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1268.)

v. Schmidt, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Phenoldisulphosäure*. (Wien. Sitzungsber. **77**. II. 165; C.-Bl. 1878. 271.)

C. Zulkowsky, Ueber die *Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe*. (Wien. Sitzungsber. **77**. II. 334; Ann. Chem. **194**. 109; C.-Bl. 1878. 277.)

Benedikt, Ueber *Trinitroso- und Trinitrophloroglucin*. (Wien. Sitzungsber. **77**. II. 253; C.-Bl. 1878. 324.)

Kretschy, Ueber *Trisulphooxybenzoësäure*. (Wien. Sitzungsb. **77**. II. 193; C.-Bl. 1878. 324.)

Schreder, Ueber eine *Fluoresceïncarbonsäure*. (Wien. Sitzungsber. **77**. II. 224; C.-Bl. 1878. 556.)

Gruber, *Oxydationsproducte der Protocatechusäure*. (Wien. Sitzungsber. **77**. II. 188; C.-Bl. 1878. 341.)

Th. Diehl und **V. Merz**, Ueber die *Naphtopikrinsäure* und einige Derivate derselben. Als der beste Weg zur Darstellung der Naphtopikrinsäure hat sich folgender ergeben. 1 Thl. Dinitronaphtol wird in 10—15 Thln. conc. Schwefelsäure zertheilt und dann zur gut gekühlten, kräftig durchgerührten Mischung langsam und in Schwefelsäure gelöst $1^1/_2$ bis $1^1/_2$ Mal so viel rauchende Salpetersäure gesetzt, als die Theorie verlangt. Die Reactionsmasse wird etwa 10 Tage lang in kaltes Wasser gestellt und täglich wiederholt umgerührt, dann das flockige Product abgepresst und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Bezüglich der Eigenschaften des Präparates bestätigen die Vff. die von Ekstrand (1877. 566; 1878. 197) gemachten Angaben. Auch ergab die Analyse des Kaliumsalzes die von ihm angegebene Formel $C_{10}H_4(NO_2)_2OK + H_2O$. Es lag den Vffn. nun daran, diese Verbindung zunächst in ein Triamido-, bezüglich Amidodiimidonaphtol überzuführen, und dies gelang in derselben Weise wie bei der gewöhnlichen Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure, wobei das Chlorhydrat der letzteren Base entsteht. Dieses wurde durch Kaliumdichromat in das Chromsäuresalz und mit Platinchlorid in die Platindoppelverbindung, endlich durch Kali oder Ammoniak in die freie Base *Amidodiimidonaphtol*, $C_{10}H_4.OH(NH)_2(NH_2)$, übergeführt. Durch weitere Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhielt man aus letzterem das schon von Ekstrand beschriebene Zinn-Triamidonaphtoldoppelsalz, $[C_{10}H_4(OH)(NH_2)_3.3\,HCl + SnCl_2 + H_2O]$. Aus diesem konnte das Chlorhydrat der Base durch Schwefelwasserstoff erhalten werden; dasselbe ist ziemlich unbeständig; beständiger ist das Sulphat. — Aus diesen Amido- und Amidodiimidosubstanzen versuchten die Vff. nun weiter ein Dioxynaphtochinon

zu erhalten (vgl. Diehl und Merz 1878. 648), doch wurde der gewünschte Erfolg nicht erreicht. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1661.)

A. Ladenburg, *Experimentelle Ortsbestimmungen*. Vf. hat in einer früheren Mittheilung eine Methode angegeben, welche die Orthodiamine von ihren Isomeren zu unterscheiden gestattet (S. 374). Diese Methode hat er jetzt zur Bestimmung der Structur des α- und β-Naphtalindiamins benutzt. Nach Darmstädter und Wichelhaus entstehen beim Nitriren von α-Nitronaphtalin zwei verschiedene Dinitronaphtaline, zu deren Trennung sich Vf. des Eisessigs u. Benzols bediente. Dieselben wurden dann mit Zinnchlorür in alkoholisch salzsaurer Lösung reducirt. Das aus α-Dinitronaphtalin (Schmelzp. 215°) entstehende Diamin gab selbst nach längerem Erhitzen mit Bittermandelöl keine Spur von Salzsäure, ist also keine Orthoverbindung. Dagegen erhielt man mit dem aus β-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 170°) dargestellten Diamin unter gleichen Umständen rasch eine deutliche Salzsäureentwickelung, wonach dieses als ein Orthodiamin anzusehen ist. — Unter Anwendung derselben Methode ergab sich, dass die Hauptmenge des aus Orthotoluidin nach Beilstein und Kuhlberg durch Nitriren und Reduciren des Nitroproductes mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Toluylendiamins kein Orthodiamin ist, da es mit Bittermandelöl keine Spur von Salzsäure giebt; jedenfalls kommt ihm die Stellung 1.2.5 (CH_3 bei 1) zu, weil das zugehörende bei 130° schmelzende Nitrotoluidin, aus dem es entstanden ist, durch salpetrige Säure und Alkohol Metanitrotoluol liefert. Neben diesem Diamin wird aus der Mutterlauge des genannten bei 130° schmelzenden Nitrotoluidins noch eine andere bei etwa 122° schmelzende Nitroverbindung erhalten, welche nach der Reduction ein Toluylendiamin giebt, dessen Chlorhydrat mit Bittermandelöl Salzsäure entwickelt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1650.)

A. Ladenburg und **Th. Engelbrecht**, Ueber einige *Phenylaldehydine*. 1. *Phenylbenzaldehydin*, $C_6H_4(NC_7H_6)_2$, erhalten durch Schütteln einer verdünnten wässerigen Lösung (1 : 10) von salzsaurem Orthophenylendiamin mit der berechneten Menge Benzaldehyd (1 Mol. Chlorhydrat mit 2 Mol. Aldehyd) u. Zersetzung des so entstandenen krystallinischen Chlorhydrates mittels Kali. Dargestellt wurden das Chlorhydrat, das Platindoppelchlorid, das Nitrat und das Sulphat sowie die Jodäthyl- und Jodmethylverbindung: $C_{20}H_{16}N_2C_2H_5J$ und $C_{20}H_{16}N_2CH_3J$. — 2. *Phenylfurfuraldehydin*, $C_6H_4N_2(C_5H_4O)_2$, wurde in ähnlicher Weise dargestellt wie das Benzaldehydin; nur wurde eine etwas concentrirtere Lösung von salzs. Phenylendiamin angewendet (1 : 5) und diese mit der berechneten Menge Furfurol geschüttelt; die Zersetzung des entstandenen Chlorhydrates erfolgte durch Kali. Die Vff. stellten von dieser Base ausser dem Chlorhydrat das Platindoppelchlorid, das Nitrat und das Sulphat dar. Mit Jodäthyl entstand ein wenig krystallinisches Product. Die Jodmethylverbindung $C_{16}H_{12}N_2O_2CH_3J$ entstand leicht und bildet gelblich gefärbte Prismen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1653.)

A. Ladenburg und **L. Rügheimer**, Ueber die *Aldehydine*. (Forts. von S. 373.) 1. *Dibenzylidenamidobenzoësäure*. Die Formel der durch Oxydation des Tolubenzaldehydins mit Kaliumpermanganat erhaltenen Säure ist nicht $C_{21}H_{14}N_2O_2$ (s. a. O.), sondern $C_{21}H_{16}N_2O_2$. Es ist demnach bei der Oxydation nur eine Umwandlung der CH_3-Gruppe in die CO_2H-Gruppe erfolgt. — 2. *Tolufurfuraldehydin*. Diese Base wurde in grösseren Mengen dargestellt, und die Vff. machen nähere Mittheilungen über deren Verhalten. — 3. *Phenylanisaldehydin*, $C_{22}H_{20}N_2O_2$. Die Darstellung dieser Base geschah aus Anisaldehyd und einer verdünnten wässerigen Lösung von Orthophenylendiaminchlorhydrat mit nachfolgender Abscheidung der freien Base durch Ammoniak. — 4. *Toluanisaldehydin* wurde in ähnlicher Weise, doch bisher nur in kleinen Mengen erhalten. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1656.)

Etti, Ueber das *Bixin*. (Wien. Sitzungsb. **77**. II. 141; C.-Bl. 1878. 249.)

Goldschmiedt, Ueber die *Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko durch schmelzendes Kalihydrat*. (Wien. Sitzungsb. **77**. II. 161; C.-Bl. 1878. 256.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Schottky, Die *Kupfererze des Districtes* von Aroa in Venezuela. (Pol. J. **229**. 561.)

G. Tschermak, Die *Glimmergruppe*. 1. Theil. Krystallographisch-optische Untersuchungen über Meroxen, Lepidomelan, Anomit, Phlogopit, Zinnwaldit, Muscovit, Paragonit, Lepidolith und Margarit. (Beibl. **2**. 546.)

A. v. Lasaulx, Ueber das *optische Verhalten und die Krystallform des Tridymits*. (Beibl. **2**. 550.)

H. Vohl, *Analyse der Mineralquelle „Marienbrunnen"* zu Huckstelle, Gemeinde Sümmern, bei Iserlohn (Provinz Westphalen). (Ber. Chem. Ges. **11**. 1677.)

H. Vohl, *Analyse des Ofner Rákóczy-Bitterwassers*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1678.)

R. Fresenius, Der *alkalisch reagirende Bestandtheil des Wassers der Hunyadi János-Bittersalzquellen* bei Budapest. Die Zusammensetzung ist für 1000 Theile folgende: a. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	Die kohlens. Salze als einfache Carbonate ber.	Die kohlens. Salze als Doppelcarbonate ber.
Schwefels. Natron	19,662123	19,662123
„ Magnesia	18,449451	18,449451
„ Kalk	1,321938	1,321938
„ Kali	0,132943	0,132943
Chlornatrium	1,424068	1,424068
Kohlens. Magnesia	0,731347	1,114434
Kohlens. Eisenoxydul	0,002059	0,002840
Kieselsäure	0,011218	0,011218
	41,735147	42,119015
Kohlensäure, halbgebundene	0,383868	—
„ völlig freie	0,012683	0,012683
Summe aller Bestandtheile	42,131698	42,131698

b. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Lithion, Strontian, Phosphorsäure, Salpetersäure, Borsäure, Brom, Jod, organische Substanzen, Stickgas. Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (10,6°) und Normalbarometerstand: die wirklich freie Kohlensäure im Liter 6,95 ccm, die freie und halbgebundene Kohlensäure im Liter 217,44 ccm. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 461.)

V. Wartha, Vorläufige Anzeige bezüglich der *Analyse des Zsadányer Meteoriten*. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 431.)

7. Analytische Chemie.

W. Hempel, *Gleichzeitige elementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff*. Vf. führt die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz im Vacuum aus, wobei der Sauerstoff durch eine vorgelegte Schicht metallischen Kupfers fixirt wird. Zum Evacuiren bedient er sich der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe (Pol. J. **163**. 426), deren Einrichtung und Gebrauch er beschreibt. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Originalarbeit verwiesen. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 409.)

J. M. Eder, Die *Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser*. Vf. geht in Fortsetzung seiner früheren ausführlichen Untersuchung über die verschiedenen Methoden der Salpetersäurebestimmung (1877. 469) nochmals auf die Methode von Wagner ein, nach welcher die Salpetersäure im Grundwasser dadurch bestimmt wird, dass man den Eindampfungsrückstand mit Chromoxyd und Soda im Kohlensäurestrome erhitzt und aus der Menge der gebildeten Chromsäure die Salpetersäure berechnet, wobei aber zuvor die organische Substanz durch übermangansaures Kali zerstört werden muss (s. 1871. 326. 641). Es wurden vergleichende Bestimmungen nach dieser Methode und nach der von Tiemann (Zersetzen des Eindampfungsrückstandes mittels Salzsäure und Eisenchlorür und Messung des beim Kochen entweichenden Stickoxydes, Ber. Chem. Ges. **6**. 920) ausgeführt, aus denen sich ergab, dass die Wagner'sche Methode zwar kleine constante Abweichungen ergiebt, dass sie aber immerhin genau genug ist, um als eine gut anwendbare bezeichnet werden zu können; gleichwohl hält Vf. die Tiemann'sche Methode für praktischer, weil sie rascher und sicherer zum Ziele führt. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 434.)

P. Fürbringer, Ueber die von Ludwig beschriebene *Methode zum Nachweis des Quecksilbers im Harn mittels Messingwolle*. (Z. anal. Chem. **17**. 526.)

A. Martens, Ueber die *mikroskopische Untersuchung des Eisens*. Angeregt durch die Bemerkungen des Oberhütteninspectors Schott zu Ilsenburg über die Nützlichkeit der mikroskopischen Untersuchung des Eisens für den praktischen Giessereibetrieb („Die Kunstgiesserei in Eisen", Braunschweig 1873) hat sich Vf. eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt. Die mikroskopische Untersuchung des Eisens kann sich erstrecken auf Beobachtungen an der frischen Bruchfläche oder auf solche an geätzten Schliffen. Die Beobachtungen an der Bruchfläche werden am zweckmässigsten mit geringen Vergrösserungen vorgenommen, weil bei stärkeren Vergrösserungen (abgesehen von der Verminderung der Lichtstärke) die Plasticität der Objecte schon sehr störend wird. Vergrösserungen bis zur 25fachen linearen geben die klarsten und verständlichsten Bilder und nur Brüche, bei denen die einzelnen Bruchpartikelchen sehr wenig aus der Ebene heraustreten, können allenfalls Vergrösserungen bis zur 50—60fachen linearen vertragen. Immerhin muss man bei der Beobachtung von Objecten, die, wenn auch relativ geringe, Erhabenheiten aufweisen, fast fortwährend die Stellung des Mikroskop-Tubus verändern, um aus den nach und nach entstehenden Bildern sich einen Schluss auf das Ganze bilden zu können. Die Beobachtung erfordert somit eine gewisse Uebung. Für praktische Zwecke dürfte nach des Vfs. Ansicht

die Untersuchung von Schliffflächen* am besten verwendbar sein. Auch hierbei sind keine zu starken Vergrösserungen anzuwenden. In weitaus den meisten Fällen reicht eine höchstens 200fache lineare Vergrösserung aus und kann man hierbei noch das auf den Objectträger aufgekittete Schliffobject in eine so schiefe Stellung bringen, dass das von der Schlifffläche reflectirte Licht mehr oder minder voll in das Gesichtsfeld des Instrumentes gelangt. Bei successiver Tubusverstellung erhält man dann nach einander alle Contouren genügend scharf. Bei Anwendung von Canadabalsam und Deckgläsern braucht man allerdings dem Objecte eine solche schiefe Stellung nicht zu geben. Der Canadabalsam beeinträchtigt aber die Klarheit des Bildes etwas und verändert mit der Zeit das Aussehen des Schliffes. Die Untersuchungen werden an den frischen oder an den mit verschiedenen Chemikalien behandelten Schliffen angestellt. Als Aetzmittel werden hauptsächlich Salzsäure und Salicylsäure in sehr verdünntem Zustande angewandt. Die Schliffe werden der Einwirkung der Säure $^1/_2$ bis 3 Tage ausgesetzt. Der Vf. hat seine Beobachtungen an Bruchflächen und an Schliffen in der Originalabhandlung eingehend beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Bei grauem Roheisen treten namentlich die Graphitausscheidungen hervor; ausserdem kommen die verschiedenen Eisenverbindungen und ausnahmsweise einige fremde Beimengungen z. B. Silicium (vergl. Eggertz, B.- u. Hüttenm. Ztg. 1865. 376) zur Erscheinung. Besonders charakteristische Bilder liefert auch das Spiegeleisen.

Der Vf. ist durch seine bisherigen Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, dass die mikroskopische Prüfung des Eisens Aussicht habe sich zu einer für die Praxis durchaus brauchbaren Untersuchungsmethode zu entwickeln. (Z. d. V. d. Ingen. **22**. 11. 205; Ztschr. anal. Chem. **17**. 512.)

H. Borntträger, Einfache und sichere Methode zur *Eindscherung der verschiedenen Mehlsorten.* Man mengt das Mehl mit der gleichen Menge von reinem krystallisirten salpetersauren Ammon und erhitzt in der Porcellanschale bis zur Entzündung der Mischung. Alsdann entfernt man die Lampe und lässt verpuffen. Den Rückstand bestreut man nochmals mit etwas Salz und verfährt ebenso. Auf diese Weise gelingt es leicht, das Mehl ohne den geringsten Verlust binnen 15 bis 20 Minuten weiss zu brennen. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 440.)

C. Wurster, *Bestimmung des Harzes und der Stärke im Papiere.* Man wägt einen 4 bis 5 cm breiten Streifen des zu untersuchenden Papieres, im Gewichte von 0,5 bis 1,5 g, ab, trocknet denselben und wägt von Neuem zur Bestimmung des Wassergehaltes. Der Streifen wird dann der Länge nach in kleine 3—4 mm breite Falten zusammengelegt und in einem kleinen Gefässe mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, gekocht. Durch das in Lösung gehende Harz wird der Alkohol gelb gefärbt. Die Harzlösung wird, wenn die Färbung nicht mehr zunimmt, abgegossen, das Papier sorgfältig mit Alkohol abgespült oder besser noch 2—3 Mal mit frischem Alkohol ohne Salzsäure ausgekocht, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust abzüglich der aufgelösten mineralischen Bestandtheile ergiebt die im Papier vorhandene Harzmenge. Beim Verdünnen der Harzlösung mit Wasser trübt sich diese stark. Stärke konnte in dem ersten alkoholischen Extracte nie nachgewiesen werden. Der harzfreie Papierstreifen wird nun zur Entfernung der Stärke wieder gefaltet und so lange im bedeckten Gefässe mit gleichen Volumen Alkohol und Wasser sowie einigen Tropfen Salzsäure gekocht, bis das mit Wasser gut abgespülte Papier durch Jodlösung nicht mehr gefärbt wird. In den meisten Fällen wird ein $^1/_2$- bis 1stündiges Kochen genügen. Der Streifen wird dann herausgenommen, mit frischem Alkohol und Wasser ohne Säure gut abgespült oder besser ausgekocht, getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdifferenz giebt direct die Stärke an. (Pol. Journ. **229**. 538.)

B. Haas, Die *Mostwage.* (Ztschr. anal. Chem. **17**. 422.)

W. Pillitz, Ueber die neue Haas'sche *Mostwage.* (Ztschr. anal. Chem. **17**. 428.)

8. Technische Chemie.

R. v. Wagner, Der *Numeït, ein neuer Schmuckstein.* Das vor einigen Jahren von Garnier in Neucaledonien aufgefundenen Nickelerz, der Garnierit, hat, wie die matallurgische und chemische Abtheilung der diesjährigen Industrieausstellung auf dem Marsfelde lehrt, für die französische Nickelindustrie bereits eine enorme Wichtigkeit erlangt. Die hauptsäch-

*Zur Herstellung der Schliffe, welche möglichst eben und vollkommen polirt sein sollen, werden nicht gar zu grosse, etwa 5—10 mm im Quadrat haltende, möglichst dünn gefeilte oder geschliffene Blätter mittels Schellacks auf eine Holzscheibe geklebt und dann mit Schmirgel und Wasser auf einer Platte aus hartem Spiegelglase von etwa 250—300 mm Seitenlänge vorgeschliffen. Das Fertigschleifen geschieht auf einer zweiten Glasplatte mit möglichst sorgfältig und fein geschlämmtem Schmirgel und Wasser, während das Poliren auf einer dritten Platte mit gut geschlämmtem Wienerkalk oder Zinnasche und Wasser ausgeführt wird.

lichsten Nickelfabrikanten Frankreichs stellen ihr Nickel, ihre Nickellegirungen und die zur Vernickelung dienenden Nickelsalze nur aus den neucaledonischen Nickelerzen dar. Dieselben enthalten durchschnittlich 18 p. c. Nickeloxydul, 7 Eisenoxyd, 15 Magnesia, 38 Kieselsäure u. 22 p. c. Wasser. Sie treten im Serpentin auf und besitzen eine schöne graue malachitähnliche Farbe. Letzterer Umstand und die speckstein ähnliche Beschaffenheit der Minerale haben die Veranlassung gegeben ausgesuchte Stücke des Garnierits unter dem Namen Numeït (von Numea, dem Hauptorte in Neucaledonien) als Schmucksteine für Broschen, Ohrgehänge etc. zu verarbeiten. (Pol. J. 229. 541.)

Boussingault, *Production und Constitution des Chromstahles.* (Ann. Chim. Phys. [5] 15. 91; C.-Bl. 1878. 520.)

Ueber eine neue organische Basis in thierischen Organismen,

von

Ph. Schreiner.

Im Verlaufe der letzten 25 Jahre wurden von zahlreichen Forschern wiederholt in thierischen Organen und Secreten eigenthümliche Krystalle gefunden, deren chemische Natur in der verschiedensten Weise gedeutet wurde.

Charcot und Robin (Compt. rend. de la Soc. de Biologie 1853. S. 49, nach Zenker, Arch. f. kl. Med. 18. 126) lieferten 1853 die erste Mittheilung über diese Krystalle, die sie bei Leukämie in der Milz gesehen. Förster (Atl. d. mikrosk. Anat. 1854 bis 1859. Taf. XXXIII. Fig. 4. a. a. O. S. 67 des Textes), der sie je ein Mal im Auswurfe eines an vorübergehender Bronchitis leidenden Mannes, in einer Schleimgewebsgeschwulst des Opticus und im eingedickten Schleime eines erweiterten Gallenganges fand, constatirte nur ihre Unlöslichkeit in Aether und glaubte, dass sie aus einer dem Schleime zugehörigen organischen Substanz bestehen. Harting (Das Mikroskop, Braunschweig 1859. S. 458. Fig. 182 C) sah diese Krystalle in den Sputis bei chronischer Bronchitis, fand sie in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure löslich und glaubte sie als phosphorsauren Kalk abbilden und bezeichnen zu dürfen. Im Jahre 1860 wurden die Krystalle beobachtet von Charcot und Vulpian (Gaz. hebdom. 1860. 7. 47 nach Wagner, Archiv der Heilkunde 3. 379 und nach Zenker, Arch. f. kl. Med. 18. 126) im leukämischen Blute von verschiedenen Körperstellen eines 58 jährigen Weibes. In diesem Falle wurden die Krystalle am Tage der Section noch nicht bemerkt, erschienen aber in den folgenden Tagen immer reichlicher. Nach Charcot und Vulpian sind diese Krystalle brüchig, in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin, wässerigem und alkoholischem Jod unlöslich, löslich dagegen in warmem Wasser, in Essigsäure, Weinsteinsäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, sowie in Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak. Chromsäure löse sie nicht (?), ebenso wenig kalte Salpetersäure (?); letztere erweiche sie aber und mache ihre Contouren verwischter. Die Substanz der Krystalle sei wahrscheinlich organischer Natur. Dieselben Krystalle hatte Charcot 1856 auch im Auswurfe in einem Falle von Catarrhe sec mit Emphysem gefunden. 1861 bezeichnete White (Boston med. and surg. Journ., Nov. 28. 1861 und Brit. and for. med.-chir. Review. Apr. 1862. S. 532 nach Zenker a. a. O.) diese Krystalle als „Leukosin" u. sagt, dass dasselbe in jedem Falle von Leukämie vorkomme. Im Jahre 1862 sah Wagner (Arch. d. Heilkunde 3. 379) die Krystalle im Pfortaderblute eines 25 jährigen anämischen Weibes, das bald nach der Entbindung ohne vorausgegangene acute Krankheit plötzlich gestorben war. Wagner bestätigte lediglich die Brüchigkeit dieser Krystalle, ihre Löslichkeit in Essigsäure und Salzsäure, sowie ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser, Aether und Glycerin. 1864 lieferte Friedreich (Arch. f. path. Anat., Physiol. u. kl. Med. 30. 382) gute Abbildungen der nämlichen Krystalle, erklärte sie für identisch mit den

von Förster abgebildeten und bezeichnet sie mit grosser Zuversichtlichkeit als Tyrosinkrystalle. Friedreich sah die Krystalle in expectorirten fibrinösen Bronchialgerinnseln einer 42 jährigen Patientin. Die Unlöslichkeit der Krystalle in kaltem Wasser, in Aether und Alkohol, die Löslichkeit derselben in kochendem Wasser, in Säuren und Alkalien und eine wenig sorgfältige Vergleichung der Krystallformen wurden für ausreichend gehalten, diese Krystalle für Tyrosin zu erklären. In demselben Jahre 1864 bemerkt auch Huppert (Schmidt's Jahrb. **124.** 147, nach Zenker, Arch. f. kl. Med. **18.** 126), dass diese Krystalle in leukämischem Blute keineswegs selten vorkommen.

Ueber dieselben Krystalle publicirte ohne Berücksichtigung der vorstehenden Literatur im Jahre 1865 Böttcher (Arch. f. path. Anat., Physiol. etc. **32.** 525) eine vielfach übersehene grössere Arbeit unter dem Titel: „Farblose Krystalle eines eiweissartigen Körpers, aus dem menschlichen Sperma dargestellt." Böttcher machte die Beobachtung, dass die Krystalle in reichlicher Menge sich bilden in dem menschlichen Sperma und zwar in dem Plasma desselben beim Eintrocknen. In einem Nachtrage (a. a. O. 533) zu seiner Arbeit theilt Böttcher mit, dass er dieselben eiweissartigen Krystalle auch an der Oberfläche verschiedener älterer pathologisch-anatomischer Präparate aufgefunden und aus Hühnereiweiss dargestellt und isolirt auf ihre Eiweissnatur geprüft habe. Die Uebereinstimmung der von Böttcher gelieferten sehr schönen Abbildungen dieser eigenthümlichen Krystalle mit den Abbildungen von Förster, Harting und Friedreich ist im Zusammenhalte mit den bis dahin als sicher festgestellten physikalischen und chemischen Eigenschaften so gross, dass an der Identität nicht gezweifelt werden kann. B., der sich viele Mühe gab, die chemische Natur dieser Krystalle festzustellen, liess sich trotz vorliegender Widersprüche dazu verleiten, die Krystalle als einen Eiweisskörper zu bezeichnen, weil er an seinen mikroskopischen Präparaten wegen der eingeschlossenen, sowie wegen der um- und anliegenden eiweissartigen Plasmabestandtheile einige diesbezügliche Reactionen erzielte. Nach Kühne (Lehrb. der physiol. Chemie 1868. S. 558) hält Robin diese Böttcher'schen Krystalle für phosphorsaure Magnesia, während Kühne selbst die Vermuthung ausspricht, es dürften diese Krystalle dem Vitellin verwandt sein. Hoppe-Seyler (Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse, 3. Aufl. 1870. S. 191) erwähnt die Böttcher'schen Krystalle mit der Bemerkung, dass sie vielleicht den Dotterplättchen und den Aleuronkrystallen vieler Pflanzen entsprechen.

Weitere directe Beobachtungen liegen vor von Neumann (Arch. für mikroskop. Anat. **2.** 507), der diese Krystalle 1866 in dem der Leiche entnommenen Blute eines leukämischen Mannes fand. Die Krystallbildung begann in diesem Falle bereits mehrere Stunden nach der Obduction und nahm im Laufe der nächsten Tage in der Art zu, dass sie in jedem Blutstropfen in grosser Menge zu finden waren. Bald darauf 1868 wird dieser Krystalle auch von Eberth (Arch. f. path. Anat. etc. **43.** 8) bei der Beschreibung eines Falles von Leukämie Erwähnung gethan und 1869 constatirte Neumann (Arch. der Heilkunde **10.** 220 und Centralbl. für die medicinischen Wissenschaften **7.** 292) denselben Befund im leukämischen u. im normalen Knochenmarke fast bei allen Leichen einige Tage nach dem Tode.

In zahlreichen Fällen von Asthma bronchiale wurden dieselben Krystalle 1872 als Bestandtheile des Auswurfes von Leyden (Arch. f. path. Anat. etc. **54.** 324 und 346) beobachtet und als charakteristisch für diese Krankheitsform erklärt. Salkowski (a. a. O. S. 344), der Proben solcher von Leyden erhaltenen Sputa untersuchte, spricht die Vermuthung aus, dass es sich um eine krystallisirte mucinähnliche Substanz handle. 1875 fand Zahn (Arch. f. path. Anat. etc. **62.** 107) während seiner Untersuchungen über Thrombose bei einem Frosche, dem Quecksilber in das Herz injicirt und der 16 Stunden nachher getödtet worden war, in den sofort untersuchten Thrombusmassen zahlreiche farblose Krystalle, die während der Beobachtung auch aus dem

Plasma des übrigen noch flüssigen Blutes sich bildeten und der Form und Reaction nach auffallend mit den von BRONDGEEST (Nederl. Arch. voor Genees. en Natuurk. 1870. **5.** 378 bis 385, Taf. X. nach Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1871. S. 129) im Blute erfrorener Frösche aufgefundenen übereinstimmten. BRONDGEEST fand seine Krystalle unlöslich in Wasser und Aether, löslich dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien, sowie in 5 procentiger Kochsalzlösung (?) und äussert die Ansicht, dass die Krystalle aus einem aus dem Plasma derivirten Eiweisskörper bestehen. SALKOWSKI (Arch. f. path. Anat. etc. **62.** 107), dem die von ZAHN beobachteten Krystalle gezeigt wurden, hielt sie für identisch mit den ihm von LEYDEN in den Sputen zur Untersuchung übergebenen.

Im Jahre 1876 fand auch LAUENSTEIN (Deutsches Arch. f. kl. Med. 1876. **18.** 122) die Krystalle bei Leukämie im Knochenmarke und in den Mesenterialdrüsen in reichlicher Menge. An diese Lauenstein'sche Mittheilung schliesst sich eine zusammenfassende Abhandlung von ZENKER (Deutsch. Arch. f. kl. Med. 1876. **18.** 125): „Ueber die Charcot'schen Krystalle in Blut und Geweben Leukämischer und in den Sputis". ZENKER's erste eigene Beobachtungen in diesem Betreffe datiren aus den Jahren 1851 und 1852 und betrafen exquisite Fälle von linealer Leukämie. Seit dieser Zeit fand ZENKER die Krystalle noch in zahlreichen weiteren Fällen von Leukämie und in Sputen bei Bronchialasthma. Während ZENKER seine zusammenfassende Abhandlung bezüglich der chemischen Natur dieser „kleinen Bösewichter" mit einem „Non liquet" schliesst, glaubt HUBER (Tyrosin und sein Vorkommen im thierischen Organismus, Arch. der Heilkunde 1877. **18.** 485) in einer ausgedehnten Arbeit diese Krystalle dem Bereiche des Räthselhaften entrückt zu haben und sie, auf FRIEDREICH zurückkommend, mit „unzweifelhafter Gewissheit" wieder als Tyrosin bezeichnen zu dürfen.

Dass wir aber in diesen Krystallen keineswegs Tyrosin (FRIEDREICH u. HUBER) vor uns haben, oder eine dem Schleime zugehörige Substanz (FÖRSTER), oder phosphorsauren Kalk (HARTING), oder eine eiweissartige (BÖTTCHER), oder eine mucinartige (SALKOWSKI) Substanz, sondern das phosphorsaure Salz einer neuen organischen Basis, wurde von mir (Amtlicher Bericht der 50. Versammlung deutscher Naturf. u. Aerzte in München 1877. S. 241) bereits auf der 50. Naturforscherversammlung bekannt gegeben und soll nachstehend ausführlich bewiesen werden.

Wie schon von BÖTTCHER mitgetheilt, bilden sich die eigenthümlichen Krystalle in dem menschlichen Sperma ohne weitere Behandlung beim Eintrocknen in reichlicher Menge. Dieselbe Beobachtung habe ich vor mehreren Jahren im Laboratorium des Hrn. v. GORUP ohne Kenntniss der Böttcher'schen Publication ebenfalls gemacht, von da ab die einschlägige Literatur verfolgt und mich bemüht, die chemische Natur dieser Krystalle festzustellen.

Um dieses Ziel zu erreichen, mussten die Krystalle vor Allem isolirt werden, denn die Unzuverlässigkeit mikrochemischer Reactionen, die nicht mit vollständig isolirter Substanz makrochemisch controlirt werden, ist den Chemikern männiglich bekannt und durch die vorstehenden Publicationen über diese Krystalle zur Genüge dargethan. Die schon von den früheren Forschern constatirte geringe Löslichkeit dieser Krystalle in kaltem Wasser habe ich zunächst zur Isolirung benutzt. Werden, wie schon BÖTTCHER gefunden, auf Kleidungsstücken eingetrocknete Spermaflecken mit kaltem Wasser angefeuchtet, so quillt die eiweissartige Substanz der Samenflüssigkeit zunächst stark auf, während die vorhandenen Krystalle erhalten bleiben. Wird die betreffende Stelle dann mit mehr kaltem Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit in ein Glas gebracht, so sinken die Krystalle mehr oder weniger zerbrochen bald zu Boden und kann die überstehende trübe Flüssigkeit abgehoben und mehrmals durch frisches Wasser ersetzt werden. Die so erhaltenen Krystalle lösen sich in

heissem Wasser auf und scheiden sich aus dieser Lösung beim Eindampfen und Erkalten in denselben, aber kleineren Formen wieder aus.

Selbstverständlich wird mit dieser primären Methode nur ein Theil der im Sperma vorhandenen krystallisationsfähigen Substanz erhalten, es wurde deshalb ein Extractionsverfahren versucht. Frisches Sperma wurde zur Coagulation der eiweissartigen Körper mit Alkohol gekocht, nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen der Alkohol abfiltrirt und der Inhalt des Filters bei 100° C. getrocknet. Als darauf die trockne Substanz fein zerrieben und mit warmem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, extrahirt wurde, gingen von den eiweissartigen Verbindungen des Spermas nur Spuren in Lösung, während die krystallisationsfähige Substanz sich so gut wie vollständig löste und beim Eindampfen des ammoniakalischen Extractes in ihren eigenthümlichen Formen krystallisirt erhalten werden konnte. Bei einem quantitativen Versuche wurden mit dieser Methode in der Trockensubstanz des Spermas nicht weniger als 5,237 p. c. dieser Krystalle gefunden.

In ähnlicher Weise gelang mir die Isolirung derselben Krystalle, die zuerst Böttcher (a. a. O. S. 533 Nachtrag) an der Oberfläche verschiedener älterer pathologisch-anatomischer Präparate aufgefunden hatte. An den Oberflächen einer Kalbsleber, eines Kalbsherzens und einiger Hoden von Stieren, welche ich vom Metzger bezogen und in gut verschlossenen Gläsern mit Alkohol übergossen, hatten sich nach mehreren Monaten unsere Krystalle in Form zarter Doppelpyramiden ziemlich reichlich und zum Theil bis zu der beträchtlichen Länge von 5 mm ausgebildet. Von den aus dem Alkohol herausgenommenen Präparaten wurden diese Krystalle nebst einigen Verunreinigungen mittels eines Messers abgeschabt, das Abgeschabte mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak in der Wärme extrahirt und beim Eindampfen dieses Extractes die erwarteten Krystalle in kleineren Formen wieder erhalten.

Die aus Kalbsleber, Kalbsherz und Stierhoden dargestellten Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit den aus menschlichem Sperma gewonnenen und stellen, wie mir Hr. Prof. Haushofer, dem ich sie zeigte, gütigst mittheilte, jene gewölbtflächigen Combinationen prismatischer mit pyramidalen Formen dar, welche auch an Mineralien (Gyps) nicht selten vorkommen u. an PO_3KH_2 u. $PO_3(H_4N)_2H$ in grossen Krystallen mehrere Male von mir beobachtet wurden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt worden waren, zeigen die sowohl aus Kalbsleber, Kalbsherz u. Stierhoden, als auch aus menschlichem Sperma in angegebener Weise dargestellten eigenthümlich geformten Kryställchen folgende Eigenschaften: Sie sind leicht brüchig, vollkommen durchsichtig, farblos, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Kochsalzlösung, wässerigem und alkoholischem Jod, nahezu unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in verdünnten Säuren, auch in Chromsäure und Salpetersäure, sowie in kaustischen und kohlensauren Alkalien einschliesslich Ammoniak. Die rein wässerige Lösung der Krystalle wirkt auf empfindliches rothes Lackmuspapier gerade so ein wie PO_3Na_2H und PO_3MgH, d. h. empfindliches rothes Lackmuspapier erleidet durch die Lösung dieser Salze eine Bläuung, welche während des Trocknens des Reagenspapieres an der Luft wieder verschwindet. Auf Platinblech bis zu einer 100° C. wenig übersteigenden Temperatur erhitzt, backen die Kryställchen unter beginnender Gelbfärbung zusammen u. liefern bei ca. 170° C. eine etwas gebräunte, beim Erkalten wieder fest werdende Schmelze, welche sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung ammoniakalischer Zersetzungsproducte aufbläht und eine intensiv schwarze, glänzende, schwer verbrennliche Kohle liefert, die mit Wasser befeuchtet blaues Lackmuspapier intensiv röthet. Wird die Hitze noch gesteigert, so verschwindet die Kohle mit Hinterlassung eines glasig glänzenden Fleckes von Phosphorplatin auf dem benutzten Platinbleche. Auf Platin-

Plasma des übrigen noch flüssigen Blutes sich bildeten und der Form u
nach auffallend mit den von BRONDGEEST (Nederl. Arch. voor Genee
1870. **5.** 378 bis 385, Taf. X. nach Centralbl. f. d. med. Wissensc
im Blute erfrorener Frösche aufgefundenen übereinstimmten. F ... re
seine Krystalle unlöslich in Wasser und Aether, löslich dagegen i ... os-
und Alkalien, sowie in 5 procentiger Kochsalzlösung (?) und ä
die Krystalle aus einem aus dem Plasma derivirten Eiweiss ... 100°
KOWSKI (Arch. f. path. Anat. etc. **62.** 107), dem die von ZA ... hos-
gezeigt wurden, hielt sie für identisch mit den ihm von
Untersuchung übergebenen. ... e des

Im Jahre 1876 fand auch LAUENSTEIN (Deutsch ... enten
122) die Krystalle bei Leukämie im Knochenmarke ... öglich
reichlicher Menge. An diese Lauenstein'sche Mit ... ltrates
menfassende Abhandlung von ZENKER (Deutsch ... ft und
„Ueber die Charcot'schen Krystalle in Blut ur ... ch der
Sputis". ZENKER's erste eigene Beobachtun ... ammt-
Jahren 1851 und 1852 und betrafen exq ... e einen
dieser Zeit fand ZENKER die Krystalle noc ... k alkalischer
kämie und in Sputen bei Bronchialasthr ... iger dick war, wa-
sende Abhandlung bezüglich der chem ... der Syrup am dicksten
einem „Non liquet" schliesst, glaub ... nicht nach mehrtägigem Stehen
rischen Organismus, Arch. der He ... An der Luft verschwinden die wa-
beit diese Krystalle dem Bereiche ... zähe Syrup unter Wasser- und Kohlen-
FRIEDREICH zurückkommend, m ... solutem Alkohol erwies sich die Basis löslich
zeichnen zu dürfen. ... Eindampfen leicht wawellitförmig krystallisirt zu

Dass wir aber in diese ... mit absolutem Aether gingen von der Basis nur Spuren
vor uns haben, oder ein ... ungelöst blieb, wurde in eine braune Masse verwandelt, welche
phorsauren Kalk (HAR ... des Aethers auch in Wasser erst nach und nach wieder vollstän-
artige (SALKOWSKI) S ... syrupösen Basis oder zu dem kohlensauren Salze derselben
Basis, wurde von ... $POO_3(NH_4)_2H$, so erhält man augenblicklich die mehr
Aerzte in Münche ... geformten Krystalle des phosphorsauren Salzes. Die neue
kannt gegeben ...

Wie scho ... Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben und zeigt
in dem mens ... gebunden eine eminente Krystallisationstendenz. Eine kleine
licher Meng ... ich in einem Glasschälchen bei Seite gesetzt hatte, gab nach
des Hrn. ... von Phosphorsäure noch dieselben Krystalle, hatte sich also,
von da ... Jahre auf Zusatz von Phosphorsäure noch dieselben Krystalle, hatte sich also,
dieser ... der Kohlensäureaufnahme abgesehen, während dieser Zeit nicht verändert.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf Platinblech entwickelt die Basis dicke weisse
Nebel, die nur wenig den Geruch des Ammoniaks zeigen.

Die wässerige, stark alkalische Lösung der Basis zeigt nachstehende Reactionen:

1. beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge: Ammoniakentwickelung;
2. mit Chlorzink: weisser flockiger, in Salzsäure löslicher Niederschlag;
3. mit wässeriger Tanninlösung: weisse flockige Fällung;
4. mit salpetersaurem Silberoxyd: weisser flockiger Niederschlag, der in Ammoniak sowohl als in Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc. sich löst;
5. mit Sublimatlösung: starke weisse Trübung;
6. mit Goldchlorid: sofort goldgelber, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag;
7. mit Platinchlorid: nicht sofort ein Niederschlag, aber nach einiger Zeit zarte übereinander gelagerte Tafeln;
8. mit Jodkalium: keine Veränderung;
9. mit neutralem und basisch-essigsaurem Blei wird die Basis nicht gefällt;

it Phosphormolybdänsäure: gelblich gefärbter Niederschlag;
Phosphor- und Essigsäure: weisser flockiger Niederschlag, der sich in Natronlauge löst; in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, säure etc. aber ungelöst bleibt.

eit der Basis durch Phosphorwolframsäure habe ich in der Folge der Basis aus Leber, Milz, Lunge und Blut vom Rinde, sowie enmark und Blut von leukämischen Menschen. Für die güeren Materialien aus dem pathologisch-anatomischen Instin bin ich Hrn. Prof. ZENKER zu grossem Danke verpflichtet. n sowohl als die cadaverösen menschlichen Substanzen hnitten, in Wasser unter Zusatz von wenig Essigfiltrirt und das Filtrat, welches das phosphorsaure ter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses bleiessigniederschlages mit Schwefelwasserstoff vasserstoffes erwärmt, so konnte daraus mit n werden. Der entstandene Niederschlag auf dem Filter mit Wasser, dem einige n, ausgewaschen und darauf mit Barytwasser n man aus dem Filtrate des phosphorwolframsauren Aetzbaryt mit Kohlensäure, so erhält man beim Einsserbade die gesuchte Basis, eventuell gemischt mit anderen an Kohlensäure. Bei der eminenten Krystallisationstendenz des en Salzes und bei der geringen Löslichkeit dieses Salzes in kaltem bietet eine allenfalls nothwendige weitere Isolirung durch die Darstellung des phorsauren Salzes keine Schwierigkeit mehr. Dabei hat man nur zu beachten, dass wegen der bereits oben mitgetheilten Löslichkeitsverhältnisse die Ausscheidung des mehr erwähnten phosphorsauren Salzes in Krystallen schon durch die Anwesenheit ganz geringer Mengen von freien Säuren oder Alkalien unmöglich gemacht wird. Von diesen Löslichkeitsverhältnissen ist auch das Auftreten, resp. Nichtauftreten u. Wiederverschwinden unserer Krystalle an anatomischen Präparaten, in Secreten etc. abhängig.

Salzsaures Salz. — Die wässerige Lösung der freien Basis mit Salzsäure neutralisirt, lieferte beim langsamen Eindampfen auf dem Wasserbade das salzsaure Salz in luftbeständigen, meist büschelförmig vereinigten, anscheinend sechsseitigen Prismen, die in Aether unlöslich, in Alkohol nahezu unlöslich, in Weingeist löslich und in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Das aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in wasserfreien kleinen Kryställchen erhaltene salzsaure Salz lieferte bei der Analyse Zahlen, aus denen sich die Formel C_2H_5N,HCl berechnen liess.

Danach enthielte das bei 100°C. getrocknete phosphorsaure Salz noch ein Mol. Krystallwasser, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden kann.

Platindoppelsalz. — Wird die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich das Platindoppelsalz der Basis nach und nach in ziemlich grossen prismatischen Krystallen aus.

Golddoppelsalz und dessen Zersetzlichkeit. — Mit Goldchlorid giebt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes sofort einen voluminösen Niederschlag, der aus prachtvoll perlmutterglänzenden, zarten, goldgelben, übereinander gelagerten Tafeln mit vielfach ausgebrochenen Rändern besteht. Frisch gefällt ist dies Golddoppelsalz in Aether, Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Einmal an der Luft trocken geworden löst es sich in Wasser nicht mehr vollständig auf und wird beim Stehen der wässerigen Lösung noch ein weiterer Theil unlöslich.

draht färben die Kryställchen die äussere Spitze der blauen Löthrohrflamme grün. Mit Magnesiamischung versetzt liefert die ammoniakalische Lösung der Krystalle sofort den charakteristischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

Durch diese Reactionen war erwiesen, dass unsere Krystalle das phosphorsaure Salz einer organischen Basis repräsentiren, in welchem das Krystallwasser, die Phosphorsäure und der Stickstoff quantitativ bestimmt wurden.

Aus den analytischen Resultaten lässt sich berechnen, dass unser Salz bei 100° C. drei Moleküle Krystallwasser verliert und dass in demselben auf ein Atom Phosphor zwei Atome Stickstoff treffen.

Isolirung der Basis und deren Eigenschaften. — Eine abgewogene Menge des phosphorsauren Salzes wurde mit einer der gefundenen Phosphorsäure äquivalenten Menge Bariumhydrat in Wasser zersetzt. Da Verflüchtigung der Basis als möglich angenommen werden musste, so wurde zunächst nur eine kleine Probe des Filtrates vom phosphorsauren Baryt in einem Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft und dabei im Glase ein farbloser lackartiger zäher Ueberzug erhalten, der sofort nach der Entfernung vom Wasserbade sehr schön wawellitartig krystallisirte. Das Gesammtfiltrat des phosphorsauren Baryts lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen ungefärbten, geruchlosen, herb schmeckenden, zähen Syrup von stark alkalischer Reaction, der beim Erkalten nur am Rande, wo die Schicht weniger dick war, wawellitartig krystallisirte. In der Mitte des Schälchens, wo der Syrup am dicksten stand, konnten keine Krystalle erhalten werden, auch nicht nach mehrtägigem Stehen im abgeschlossenen Raume über Schwefelsäure. An der Luft verschwinden die wawellitartigen Krystalle rasch und wird der zähe Syrup unter Wasser- und Kohlensäureaufnahme bald dünnflüssig. In absolutem Alkohol erwies sich die Basis löslich und war aus dieser Lösung beim Eindampfen leicht wawellitförmig krystallisirt zu erhalten. Beim Behandeln mit absolutem Aether gingen von der Basis nur Spuren in Lösung und was ungelöst blieb, wurde in eine braune Masse verwandelt, welche nach dem Abgiessen des Aethers auch in Wasser erst nach und nach wieder vollständig löslich wurde.

Bringt man zu der syrupösen Basis oder zu dem kohlensauren Salze derselben wenig PO_3H_3 oder etwas $PO_3(NH_4)_2H$, so erhält man augenblicklich die mehr erwähnten eigenthümlich geformten Krystalle des phosphorsauren Salzes. Die neue Basis vermag also das Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben und zeigt an Phosphorsäure gebunden eine eminente Krystallisationstendenz. Eine kleine Quantität der Basis, die ich in einem Glasschälchen bei Seite gesetzt hatte, gab nach einem Jahre auf Zusatz von Phosphorsäure noch dieselben Krystalle, hatte sich also, von der Kohlensäureaufnahme abgesehen, während dieser Zeit nicht verändert.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf Platinblech entwickelt die Basis dicke weisse Nebel, die nur wenig den Geruch des Ammoniaks zeigen.

Die wässerige, stark alkalische Lösung der Basis zeigt nachstehende Reactionen:

1. beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge: Ammoniakentwickelung;
2. mit Chlorzink: weisser flockiger, in Salzsäure löslicher Niederschlag;
3. mit wässeriger Tanninlösung: weisse flockige Fällung;
4. mit salpetersaurem Silberoxyd: weisser flockiger Niederschlag, der in Ammoniak sowohl als in Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc. sich löst;
5. mit Sublimatlösung: starke weisse Trübung;
6. mit Goldchlorid: sofort goldgelber, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag;
7. mit Platinchlorid: nicht sofort ein Niederschlag, aber nach einiger Zeit zarte übereinander gelagerte Tafeln;
8. mit Jodkalium: keine Veränderung;
9. mit neutralem und basisch-essigsaurem Blei wird die Basis nicht gefällt;

10. mit Phosphormolybdänsäure: gelblich gefärbter Niederschlag;

11. mit Phosphorwolframsäure: weisser flockiger Niederschlag, der sich in Ammoniak, Kali- und Natronlauge löst; in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure etc. aber ungelöst bleibt.

Diese Fällbarkeit der Basis durch Phosphorwolframsäure habe ich in der Folge benutzt zur Isolirung der Basis aus Leber, Milz, Lunge und Blut vom Rinde, sowie aus Leber, Milz, Knochenmark und Blut von leukämischen Menschen. Für die gütige Ueberlassung der letzteren Materialien aus dem pathologisch-anatomischen Institute der Universität Erlangen bin ich Hrn. Prof. Zenker zu grossem Danke verpflichtet. Die frischen thierischen sowohl als die cadaverösen menschlichen Substanzen habe ich in kleinere Stücke zerschnitten, in Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure gekocht, nach dem Kochen filtrirt und das Filtrat, welches das phosphorsaure Salz gelöst enthielt, mit Bleiessig unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses gefällt. Wurde dann das Filtrat des Bleiessigniederschlages mit Schwefelwasserstoff entbleit und zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes erwärmt, so konnte daraus mit Phosphorwolframsäure die Basis abgeschieden werden. Der entstandene Niederschlag wurde zunächst durch Decantation, dann auf dem Filter mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren, ausgewaschen und darauf mit Barytwasser in der Wärme zersetzt. Entfernt man aus dem Filtrate des phosphorwolframsauren Baryts den überschüssigen Aetzbaryt mit Kohlensäure, so erhält man beim Eindampfen auf dem Wasserbade die gesuchte Basis, eventuell gemischt mit anderen Basen, gebunden an Kohlensäure. Bei der eminenten Krystallisationstendenz des phosphorsauren Salzes und bei der geringen Löslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser bietet eine allenfalls nothwendige weitere Isolirung durch die Darstellung des phosphorsauren Salzes keine Schwierigkeit mehr. Dabei hat man nur zu beachten, dass wegen der bereits oben mitgetheilten Löslichkeitsverhältnisse die Ausscheidung des mehr erwähnten phosphorsauren Salzes in Krystallen schon durch die Anwesenheit ganz geringer Mengen von freien Säuren oder Alkalien unmöglich gemacht wird. Von diesen Löslichkeitsverhältnissen ist auch das Auftreten, resp. Nichtauftreten u. Wiederverschwinden unserer Krystalle an anatomischen Präparaten, in Secreten etc. abhängig.

Salzsaures Salz. — Die wässerige Lösung der freien Basis mit Salzsäure neutralisirt, lieferte beim langsamen Eindampfen auf dem Wasserbade das salzsaure Salz in luftbeständigen, meist büschelförmig vereinigten, anscheinend sechsseitigen Prismen, die in Aether unlöslich, in Alkohol nahezu unlöslich, in Weingeist löslich und in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind.

Das aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in wasserfreien kleinen Kryställchen erhaltene salzsaure Salz lieferte bei der Analyse Zahlen, aus denen sich die Formel C_2H_5N,HCl berechnen liess.

Danach enthielte das bei 100°C. getrocknete phosphorsaure Salz noch ein Mol. Krystallwasser, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden kann.

Platindoppelsalz. — Wird die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich das Platindoppelsalz der Basis nach und nach in ziemlich grossen prismatischen Krystallen aus.

Golddoppelsalz und dessen Zersetzlichkeit. — Mit Goldchlorid giebt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes sofort einen voluminösen Niederschlag, der aus prachtvoll perlmutterglänzenden, zarten, goldgelben, übereinander gelagerten Tafeln mit vielfach ausgebrochenen Rändern besteht. Frisch gefällt ist dies Golddoppelsalz in Aether, Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Einmal an der Luft trocken geworden löst es sich in Wasser nicht mehr vollständig auf und wird beim Stehen der wässerigen Lösung noch ein weiterer Theil unlöslich.

Als eine kleine Probe anscheinend unzersetztes Goldsalz zur Gold- und Chlorbestimmung nach Scheibler's (Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft 2. 297) Methode mit Magnesium behandelt wurde, trat überraschender Weise bald nach dem Zusammenkommen des Magnesiums mit dem in Wasser gelösten Goldsalze ganz intensiv der Geruch nach frischem menschlichen Sperma auf, eine Thatsache, die ich bei späteren Wiederholungen jedesmal wieder constatirte. Der charakteristische Geruch des frischen menschlichen Spermas ist demnach bedingt durch ein Derivat der neuen Basis, die selbst geruchlos ist. Darin findet sich auch die Erklärung für eine andere Beobachtung, die ich 1876 im Münchener Krankenhause machte. An einer Darmentzündung plötzlich erkrankt und von Hrn. Prof. v. Ziemssen in seine Klinik freundlichst aufgenommen und baldigst geheilt, bemerkte ich nämlich am zweiten Tage der Erkrankung an meinen in einem zinnernen Näpfchen aufgesammelten Sputen zufällig den charakteristischen Geruch nach frischem menschlichen Sperma, was mich veranlasste, diese Sputa in einer Glasschale auf dem Wasserbade vorläufig eindampfen zu lassen. Bei späterer Untersuchung hoffte ich, unser mehr erwähntes phosphorsaures Salz in diesen Sputen aufzufinden, da dasselbe ja von Charcot, Förster, Harting, Friedreich, Leyden und Zenker schon wiederholt in Sputen beobachtet worden war. Drei Wochen später hatte sich meine Hoffnung erfüllt, die Isolirung der eigenthümlichen Krystalle aus diesen Sputen war gelungen. Vielleicht zeigen alle Sputa, welche die mehr erwähnten Krystalle enthalten, auch den charakteristischen Spermageruch und blieb derselbe nur unbemerkt, weil man denselben überhaupt nicht achtete, oder, wie Hr. Prof. Zenker meint, weil die Sputa, welche auf die Krystalle untersucht werden sollten, gewöhnlich unter Alkohol aufbewahrt wurden. Die erwähnte Gold- u. Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

0,3311 g des Golddoppelsalzes lieferten 0,171 Gold = 51,646 p. c., und 0,4955 Chlorsilber = 36,99 p. c. Chlor. Die Formel $C_5H_5N,HCl,AuCl_3$ verlangt 51,33 p. c. Au und 37,146 p. c. Cl.

War aus dem Golddoppelsalze nach Scheibler's Methode Gold und Chlor abgeschieden und wurde das Filtrat des Chlorsilbers zur Entfernung des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff behandelt, so gab das Filtrat des Schwefelsilbers mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag ganz ähnlich, aber nicht identisch mit dem Niederschlage, den die Phosphorwolframsäure in Lösungen der ursprünglichen Basis erzeugt; denn die aus dem Goldsalze erhaltene phosphorwolframsaure Verbindung lieferte nach der Behandlung mit Barytwasser etc. eine Basis von anderen Eigenschaften. Diese derivirte Basis bildet nach dem Eindampfen zwar ebenfalls einen wenig gefärbten, stark alkalisch reagirenden, geruchlosen Syrup, konnte aber weder an Salzsäure noch an Phosphorsäure gebunden zur Krystallisation gebracht werden, was mit der ursprünglichen Basis ja so leicht gelingt.

Als aus einem anderen Theile des Golddoppelsalzes nach Zusatz von wenig Salzsäure das Gold mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und aus dem Filtrate vom Schwefelgold mit frisch gefälltem Silberoxyde das Chlor entfernt wurde, lieferte das stark alkalisch reagirende Filtrat vom Chlorsilber und überschüssigen Silberoxyd beim Eindampfen auf dem Wasserbade an den Wandungen der Glasschale einen sehr schönen Silberspiegel und bei weiterem Einengen in einem anderen Schälchen einen silberfreien, braun gefärbten, stark alkalisch reagirenden geruchlosen Syrup, der mit Salzsäure und Phosphorsäure neutralisirt ebenfalls keine Krystalle lieferte.

Mit der Isolirung neuen Materiales beschäftigt, hoffe ich binnen Kurzem in einer zweiten Abhandlung über Zusammensetzung u. Constitution der ursprünglichen Basis und deren Umsetzungsproducte weitere Mittheilungen veröffentlichen zu können. (Vom Vf. als Separatabdruck aus Ann. der Chem. 194. 68 eingesandt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber einige Anwendungen des Glycerins, von Ed. Donath. Die Eigenschaft des Glycerins, gewisse Metalloxyde und Hydroxyde zu lösen, die Fällung anderer durch fixe Alkalien zu verhindern, ist seit länger genügend bekannt; in letzterer Zeit hat Puls einige Metallglyceride, auf deren Bildung wahrscheinlich diese Erscheinungen beruhen, näher untersucht und beschrieben (1877. 211). Gelegentlich der Versuche, irgend eine zur quantitativen Bestimmung des Glycerins verwendbare Reaction ausfindig zu machen, hat Vf. das Verhalten einer Mischung von Glycerin und Aetznatronlösung (spec. Gew. = 1,2) zu gleichen Volumen gegen eine Reihe von Metallhydroxyden geprüft und dabei gefunden, dass sich ersteres zu manchen analytischen Zwecken benutzen lässt.

Die Glycerinnatronlösung zeigt die Eigenschaft, vorzugsweise die höheren Oxydationsstufen gewisser Metalle zu lösen. Die Fällung des Manganoxyduls durch fixe Alkalien wird z. B. durch Glycerin nicht verhindert; lässt man aber den Niederschlag nur einige Zeit an der Luft stehen, wobei bekanntlich rasch eine Oxydation erfolgt, so erhält man eine tief kirschrothe Lösung, ebenso auch, wenn man den aus Manganlösungen durch Erwärmen mit unterchlorigsaurem Natron entstehenden Niederschlag mit Glycerinnatron zusammenbringt. Die Fällung von Nickel- und Kobaltoxydul durch Kali wird durch Glycerin ebenfalls nicht verhindert; beim letzteren, das sich ebenfalls an der Luft oxydirt, erhält man aber dann, wenn auch langsamer, eine grüne, Kobalt enthaltende Lösung. Mischungen von Glycerin mit Aetznatron oder Ammoniak besitzen deutlich reducirende Eigenschaften. Das durch Erhitzen von Nickellösungen mit unterchlorigsaurem Natron erhaltene schwarze Nickelhydroxyd wird durch Glycerinnatron schon in der Kälte sofort zu apfelgrünem Hydroxydul reducirt, das ebenso erzeugte Kobaltoxyd aber viel schwieriger und rascher erst beim Erwärmen. Wendet man statt Glycerinnatronlösung eine Mischung von Glycerin und Ammoniak, der man etwas Salmiaklösung zusetzt, an, so löst sich zugleich das Nickelhydroxydul sofort zur blauen Flüssigkeit auf, während von Kobalt erst nach längerer Zeit kaum geringe Mengen in Lösung gehen. Dieses Verhalten lässt sich recht gut zur qualitativen Nachweisung selbst geringerer Nickelmengen neben grösseren Kobaltmengen benutzen. Man führt beide in Lösung befindlichen Metalle durch Kochen mit unterchlorigsaurem Natron oder noch besser mit Natronlauge und Brom in Oxyde über, wäscht den schwarzen körnigen Niederschlag gut aus, schüttelt ihn in der Kälte einige Male mit obiger Mischung von Glycerin, Ammoniak und Salmiaklösung und filtrirt sofort ab. Das Filtrat giebt dann bei Gegenwart von Nickel mit Schwefelammonium entweder einen deutlichen schwarzen Niederschlag oder mindestens eine starke Braunfärbung und kann ersterer auf bekannte Weise weiter geprüft werden.

Das verschiedene Verhalten der Glycerinätznatronlösung gegen Kupfer- und gegen Cadmiumhydroxyd lässt sich, indem ersteres leicht gelöst wird, letzteres aber nicht, sehr gut sowohl zur Erkennung derselben beim systematischen Gange der qualitativen Analyse, als auch zur genauen quantitativen Trennung benutzen. Zum ersteren Zwecke löst man die entsprechenden Schwefelmetalle in etwas verdünnter, erwärmter Salpetersäure und versetzt mit überschüssigem Glycerinnatron. Bei bloser Anwesenheit von Kupfer entsteht eine vollständige tiefblaue Lösung, bei Gegenwart von Cadmium aber zugleich ungelöstes Cadmiumhydroxyd, das abfiltrirt, gut ausgewaschen und nach der Lösung in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff sicher erkannt wird. Zur quantitativen Bestimmung beider Metalle versetzt man ihre Lösung, gleichgültig ob sie als Nitrate, Sulphate oder Chloride vorhanden sind, mit überschüssiger Glycerinätznatronlösung in der Platin- oder Porcellanschale, erwärmt durch etwa 20 Minuten im Wasserbade, filtrirt das ausgeschiedene Cadmiumhydroxyd ab, wäscht es zuerst mit heissem, Glycerinnatron haltigem und zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht mit den wegen der Flüchtigkeit des etwa reducirten Cadmiums nöthigen Vorsichtsmaassregeln und wiegt das Cadmiumoxyd. Im Filtrate, zu welchem man die Waschwässer nicht hinzuzufügen braucht, kann man entweder in der Hitze durch Trauben- oder Invertzucker das Kupfer als Oxydul ausfällen, letzteres glühen und als Kupferoxyd wiegen, oder aber das Filtrat mit Salmiaklösung versetzen und direct auf bekannte Weise mit einer auf Kupfer gestellten Cyankaliumlösung titriren. Die Resultate sind in beiden Fällen ganz befriedigend. Das Cadmiumoxyd enthält blos mitunter Spuren von Kupferoxyd.

Die Fällung der Thonerde und des Chromoxydes durch Ammoniak wird durch Glycerin in keiner Weise beeinträchtigt, wie dies durch Weinsäure geschieht; da die Lösungsfähigkeit des Glycerinnatrons gegenüber gewissen Metallhydroxyden eine grössere ist, als die der Weinsäure bei Gegenwart freier Alkalien und andererseits dadurch nicht eine Menge krystallisirbarer Salze in die Flüssigkeit gelangen, so lässt sich ersteres in mehreren Fällen mit Vortheil statt der Weinsäure verwenden, wie z. B. bei der Trennung von Thonerde, Chromoxyd (aus einer glycerin-alkalischen Lösung von Chromhydroxyd fällt letzteres beim Kochen nicht heraus) und Eisenoxyd, indem man letzteres mit Schwefelnatrium aus der glycerin-alkalischen Lösung abscheidet und im Filtrate die beiden ersteren durch Kochen mit Salmiak und Ammoniumcarbonat direct fällt. Die Schnelligkeit der Ausführung gewisser Operationen wird durch die äusserst geringe Viscosität der glycerinigen Flüssigkeiten durchaus nicht beeinträchtigt. (Pol. J. **229**. 542.)

Ueber Weinfälschung, von C. Neubauer. In der Versammlung des deutschen Vereins für öffentl. Gesundheitspflege wurde auch über Wein, seine Färbung, Verbesserung und Verfälschung debattirt. Das Resultat der Debatte bestand darin, dass die Thesen des Referenten Neubauer in folgender Fassung angenommen wurden: 1. Der Name Wein kommt allein dem Getränke zu, welches entsteht, sobald man den Saft der Trauben nach den Regeln der Kunst und Wissenschaft vergähren und sich klären lässt. a. Das in der Weintechnik übliche Schwefeln ist, sofern dasselbe mässig und mit arsenfreiem Schwefel ausgeführt wird, als kaum entbehrlich zu gestatten. Ueber die Schädlichkeit des zu gleichem Zwecke empfohlenen sauren schwefligsauren Kalkes, welcher bei den damit gefütterten Thieren schweren Darmkatarrh erzeugt haben soll, sind weitere Untersuchungen dringend zu empfehlen. b. Gegen die Anwendung der Gelatine, Hausenblase etc. zum Klären und Schönen des Weines ist nichts einzuwenden. 2. Das Versetzen des Mostes geringer oder schlechter Jahrgänge mit chemisch reinem Zucker ist nicht zu beanstanden. Bei der Verwendung von unreinem Kartoffe zucker kommen immer fremde Bestandtheile in den Wein und ausserdem ist in diesem Falle die Bildung von Fuselölen (Amylalkohol) während der Gährung nicht möglich. 3. Das Alkoholisiren der Moste und Weine, sobald dasselbe in mässigen Grenzen bleibt und mit fuselfreiem Weingeiste ausgeführt wird, dürfte kaum zu beanstanden sein, da im anderen Falle alle Südweine, wie Sherry, Portwein etc., die nie ohne Alkoholzusatz in den Handel kommen, gesetzlich zu verbieten wären. 4. Das Entsäuren der Moste und Weine mit Kalk, Magnesia oder Kalisalzen kann nur in sehr beschränktem Maasse gestattet werden, da stets durch diese Manipulationen der normale Gehalt der Weine an Kalk, Magnesia oder Kali durch die Bildung löslicher äpfelsaurer Salze in sehr bedenklicher Weise gesteigert wird. Es würde sich empfehlen, den zulässigen Gehalt der Weine an Kalk, Magnesia und Kali gesetzlich in bestimmte Grenzen zu bringen. 5. Gegypste Weine (Frankreich, Spanien, Griechenland, Italien etc.) enthalten sehr oft ganz bedeutende Mengen von schwefelsaurem Kali und müssen beanstandet werden, sobald der Gehalt an diesem Salze eine gesetzlich festzustellende Grenze (in Frankreich 2 g im Liter) übersteigt. 6. Die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen des Glycerins und der Salicylsäure reichen nicht hin, um die Verwendung dieser beiden Körper in der Weintechnik als unbedingt gesundheitsschädlich zu verbieten. Hierbei ist besonders zu berücksichtigen, dass das Glycerin, wie der Alkohol, ein normaler Bestandtheil ist, wovon jeder Wein, selbst der reinste, 6—8 g im Liter enthält. 7. Zusätze von Alaun und Schwefelsäure sind als gesundheitsschädlich gesetzlich zu verbieten. 8. Die künstliche Darstellung rother Weine aus weissen durch Zusatz fremder Farbstoffe, Tannin etc. ist, wie es auch in anderen Ländern geschieht, gesetzlich zu verbieten. Selbst wenn die zur Verwendung kommenden Farbstoffe, wie Kirschen, Heidelbeeren- und Malvenfarbe unschädlich sind, so wird doch der Käufer derartiger Rothweine getäuscht und betrogen. 9. Die mit Zusätzen von Zucker, Alkohol etc. versehenen Weine müssen ebenso wie alle Kunstweine beim Verkaufe und Ausschanke mit einem Namen belegt werden, welcher über die Art der Bereitung keinen Zweifel lässt. Um dieses durchzusetzen, ist den agricultur-chemischen Versuchsstationen, sowie den Laboratorien der Gesundheitsämter etc. die weitere Ausbildung der in der Weinchemie in Anwendung kommenden analytischen Methoden, sowie die Bearbeitung neuer auf das Dringendste zu empfehlen. 10. Die Commission des Reichstages hat den § 9 der Gesetzvorlage über den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. mit dem Zusatze versehen: „oder den bestehenden Handels- und Geschäftsgebräuchen zuwider mit dem Scheine einer besseren Beschaffenheit versieht." Es sind in Betreff des Weines diese erlaubten Handels- und Geschäftsgebräuche auf das Bestimmteste zu normiren, widrigenfalls dieser Zusatz dazu angethan ist, der Weinfälschung etc. erst recht, und zwar unter dem Deckmantel des gesetzlichen Schutzes Thür und Thor zu öffnen. (Pharm. Centralh. **19**, 390.)

Technische Notizen.

Reinigung von Leuchtgas, von W. Marriot. Das Gas wird mit alkalischen Polysulphidlösungen in Scrubbern in Berührung gebracht, wodurch die Schwefelverbindungen, die nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffes noch vorhanden sind, beseitigt werden. (E. P. 3311. 30. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 1469.)

Ozonapparat, von Fr. W. Bartlett. Phosphorstücke hängen in einem zum Theil mit Wasser gefüllten Gefässe an Dräthen von leicht schmelzbarem Metalle oder leicht entzündbar gemachten Fäden, welche schmelzen, resp. verbrennen, wenn der Phosphor sich entzündet. (E. Pat. 2697. 12. Juni 1877; Ber. Chem. Ges. **11**. 1469.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 47. **Chemisches** 20. November 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe, von CARL ZULKOWSKY. — Kleine Mittheilungen. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Fr. Mohr, Ueber den *Stoff zu den Urmaassen und Gewichten.* Die Frage, welches das beste Material zu den Urmaassen ist, ist bis jetzt noch eine offene geblieben. Jedenfalls ist einem frisch geformten Körper, bei welchem moleculare Aenderungen durch die Zeit nicht ausgeschlossen sind, ein natürliches Material vorzuziehen, welches bei genügender Festigkeit und der Länge der Zeit seines Bestehens keinen Veränderungen in der Zeit mehr unterworfen sein kann. Bergkrystall, welcher zu diesem Zwecke vorgeschlagen ist u. sich in Folge seiner Eigenschaften jedenfalls vortrefflich eignen würde, kann keine Verwendung finden, da aus ihm Maassstäbe von 1 m Länge nicht herstellbar sind. Verf. empfiehlt den schwarzen Marmor, welcher einen nur geringen Ausdehnungscoëfficienten hat ($4^1/_2$ Milliontel für 1°), leicht in jeder Grösse zu beschaffen ist, eine schöne Politur annimmt und weich genug ist, um eine Diamantspitze bei Durchtheilung eines ganzen Meters und auch wohl von 100 Stücken nicht merkbar abzunutzen. Er schlägt einen Block vor von 110 cm Länge und 20 cm Höhe und Breite, also ein Parallelepipedon von 44000 ccm, welches bei einem spec. Gewichte von 2,7 ein muthmaassliches Gewicht von 118,8 kg oder nahezu $3^1/_2$ Ctr. haben würde. Diese Dimensionen geben einen genügenden Schutz gegen Zerbrechen, gegen rasche Wirkung der Wärme und auch gegen Diebstahl; ferner gewähren sie die Möglichkeit, die Temperatur des Blockes genau zu bestimmen, indem in ein bis in die Mitte gebohrtes Loch ein Thermometer in eingegossenes Quecksilber eingesetzt werden kann. Die Weichheit des Materiales im Vergleiche zum Bergkrystalle ist kein Nachtheil, da das Urmaass niemals berührt wird. — Für *Gewichte* hat der Bergkrystall mehr Berechtigung als bei Maassen, weil jene nothwendig berührt und bewegt werden müssen. Seine ungemeine Härte schützt vor Abnutzung und das geringere spec. Gewicht desselben von 2,65 hat den wesentlichen Vorzug, dass es sich demjenigen der meisten Körper nähert, welche der analytische Chemiker zu wägen hat, wie Kieselsäure, Thonerde, reine und phosphorsaure Magnesia, kohlensaurer Kalk, schwefels. Baryt, Chlorsilber etc., und wenn Gewicht und Last ein gleiches spec. Gewicht haben, so ist die Wägung gleichsam im luftleeren Raume gemacht, was in jedem Falle wünschenswerth ist, wenn es auf leichte Weise erreicht werden kann. Bergkrystallgewichte sind aber im Allgemeinen zu theuer, um eine allgemeine Anwendung finden zu können. Statt dessen schlägt Verf. Gewichte aus massivem Glase von grossem Kieselsäuregehalte vor, aber keine Hohlgewichte, die mit Quecksilber oder Schrot beschwert sind, weil sie unvermeidlich ungleiche Dichtigkeit haben werden. Durch Pressen in Metallformen werden sie annähernd mit einem kleinen Uebergewichte hergestellt u. dann durch Schleifen und Poliren adjustirt. Der erste Schliff geht bis zu einem noch kleineren Uebergewichte, und diese Arbeit kann von gewöhnlichen Schleifern ausgeführt werden. Nur die letzte Politur und Richtigstellung geschieht dann von einem tüchtigen Künstler. Dabei stellt Vf. Erwägungen an über den Einfluss, welchen eine Veränderung des Barometerstandes auf das Gewicht der Körper von verschiedenem Materiale ausübt. Es ist deshalb nöthig, die Constanten der Luft in dem Gewichtssatze zu notiren. Endlich weist Vf.

noch nach, dass die Ableitung des Kilogrammes aus dem Meter, wie sie jetzt in den Urmaassen vorliegt, keine richtige ist. Es sind nämlich bei dieser Ableitung drei praktische Fehler gemacht worden: 1. dass man Wasser von +4°C. als Vergleichungsobject genommen. Das Wasser hat bei jeder anderen Temperatur ein eben so bestimmtes Volum, wie bei seiner grössten Dichtigkeit; dagegen kann man diese Temperatur von + 4°C. im grössten Theile des Jahres gar nicht haben und es muss nicht nur das Wasser, sondern auch Wage und Gewicht, überhaupt die ganze Umgebung constant dieselbe Temperatur haben, wenn eine längere Zeit dauernde Wägung mit Notirung der Schwingungen am Gradbogen Werth haben soll. Dagegen kann man eine mittlere Temperatur von 14°R. = 17,5°C. auf unbestimmte Zeit festhalten. 2. Dass man die Wägung auf den luftleeren Raum bezog oder bezogen haben wollte. Dass dies gar nicht richtig geschehen konnte, geht daraus hervor, dass man das Gewicht eines Liters trockner Luft von normalen Constanten noch gar nicht kannte und schliesslich, weil man den dritten Fehler begangen hatte, 3. dass man das spec. Gewicht des angewendeten Platins gar nicht bestimmt hatte. Alle diese Fehler sind jetzt nicht mehr gut zu machen und bei Anfertigung von Copieen des Kilogramms der Archive kann man nur die vermeiden, dass man die Vergleichung nicht auf den leeren Raum bezieht, dass man eine mittlere, durch Compromiss festgestellte Temperatur annimmt, dass man einen Tag wählt mit möglichst mittlerem Barometerstande von 760 mm und dass man alle diese Dinge in dem Gewichtssatze notirt. (Ann. Chem. **194**. 40.)

Plettner, *Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichtes gasförmiger Körper.* Dieser beruht auf dem von Bunsen angewandten Principe der Ausströmungsgeschwindigkeit u. ist für praktische Zwecke bestimmt. Eine graduirte Glasröhre trägt an ihrem oberen Ende einen Dreiweghahn von Messing, durch welchen man von der Seite her das Gas einführt, während die andere Oeffnung *d* eine fein durchbohrte Platinscheibe trägt. Die Röhre wird senkrecht aufgestellt. Ihr unteres Ende steht durch einen Gummischlauch mit einem kleinen Wasserreservoir in Verbindung, welches über dem oberen Ende der Röhre steht und herabgenommen werden kann. Die Glasröhre hat zwei Marken, welche so gestellt sind, dass genau 20 Secunden verfliessen, während beim Ausströmen von Luft durch die feine Oeffnung *d* das Wasser von der unteren Marke zur oberen steigt. Der Zwischenraum zwischen beiden ist in Millimeter getheilt, um Bruchtheile der Secunden beim Vorübergehen des Wassers an den Marken betrachten zu können. Man füllt die Röhre durch Senkung des Wasserreservoirs durch den Dreiweghahn bis zur unteren Marke mit Gas und stellt dann ersteres wieder hoch. Die Quadrate der Ausströmungszeiten verhalten sich dann wie die spec. Gewichte. (Pol. J. **229**. 537.)

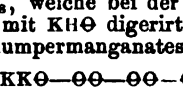
3. Anorganische Chemie.

R. Schneider, Bemerkungen, das *Atomgewicht des Antimons* betreffend. (Wiedem. Ann. **5**. 265.)

R. Hoffmann, Ueber *Ultramarin*. Theoretische Schlussfolgerungen aus dem vom Vf. früher veröffentlichten Materiale: Notizen für die Jury der Weltausstellung zu Wien im J. 1873; auch Wagner's Jahresbericht 1873; amtlicher Bericht der Wiener Weltausstellung im J. 1873 von A. W. Hofmann, Bd. **3**. Abth. I. S. 678.) (Ann. Chem. **194**. 1.)

Th. Salzer, Ueber *Unterphosphorsäure* und deren Salze. Vergl. 1876. 497. (Ann. Chem. **194**. 28.)

Th. Morawski und **Joh. Stingl**, Ueber das *Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsproducte bei Oxydationen*. Die Versuche der Verff. führten zu folgenden Resultaten: 1. Das Kaliumpermanganat giebt leicht 6 Atome Sauerstoff ab, wenn es entweder geglüht oder in wässeriger Lösung mit oxydirbaren Körpern zusammenkommt. 2. Der Niederschlag, der in letzterem Falle entsteht, ist eine kalium- und wasserstoffhaltige Mangansauerstoffverbindung von der constanten Zusammensetzung $Mn_4H_2KO_{10}$. 3. Diese Verbindung entsteht ausserdem noch auf verschiedenen anderen Wegen. Sie kann direct dargestellt werden, wenn man die Verbindung $Mn_2H_4O_5$, welche bei der gegenseitigen Einwirkung von $MnCl_2$ auf Kaliumpermanganat entsteht, mit KHO digerirt. 4. Die Vff. denken sich auf Grund ihrer Arbeiten die Formel des Kaliumpermanganates folgendermaassen ausgedrückt:



weil diese Formel am besten die gefundenen Thatsachen erklärlich macht. 5. Die Vff. zeigten endlich, dass die Verbindung, welche Rammelsberg bei der Behandlung des Glührückstandes von Kaliumpermanganat mit Wasser erhielt, ebenfalls die Zusammensetzung $Mn_4H_2KO_{10}$ besitzt. (J. prakt. Chem. [2] **18**. 78.)

M. Delafontaine, Ueber das *Philippium, ein neues Metall*. Wie Vf. bereits an einem anderen Orte (Arch. des sc. phys. et nat. de Genève 1878. 273) ausgesprochen, hat er bei den

Untersuchungen über den Samarskit, welche er seit mehreren Jahren fortsetzt, in diesem Minerale eine vierte Erde aus der Yttriumgruppe gefunden, welche gelb wie die Terbinerde ist, aber ein niedrigeres Aequivalent hat. Seine Arbeiten über die Gadoliniterden hatten ihn schon früher zu dem gleichen Schlusse geführt, doch konnte er denselben wegen der Zerstörung seines Laboratoriums bei dem Brande von Chicago nicht ausser allen Zweifel stellen. Da diese neue Erde in Bezug auf ihre Farbe und ihr Moleculargewicht zwischen der Ytter- und Terbinerde steht, so war es natürlich, zunächst anzunehmen, dass sie ein Gemenge aus beiden sei; allein die zahlreichen Versuche, welche er seit der Veröffentlichung seiner ersten Mittheilung ausgeführt hat, haben ihn überzeugt, dass dies nicht der Fall sein kann, und namentlich nachdem Soret das Absorptionsspectrum des Erbiums und die Spectren der übrigen Erdmetalle von Neuem studirt hat, konnten ihm an der Richtigkeit seiner Annahme keine Zweifel mehr übrig bleiben. Er erklärt deshalb diese Erde für das Oxyd eines neuen Metalles, welches er zu Ehren seines Wohlthäters Philippe Plantamour aus Genf Philippium (Pp) nennt. Nimmt man an, dass die Philipperde ein Protoxyd ist, so liegt ihr Aequivalent zwischen 90 und 95 (YO = 74,5, TbO = 114). Eine genauere Bestimmung ist zur Zeit nicht möglich. Die Metalle des Cerits und des Gadolinits verhalten sich ähnlich wie die fetten Körper oder die Alkohole der fetten Reihe: Im reinen Zustande sind sie genau zu charakterisiren, aber es ist beinahe unmöglich, sie vollständig von einander zu trennen, und die Schwierigkeit wird um so grösser, wenn ihre Zahl auf 5 oder 6 steigt. Man hat bis jetzt noch kein Mittel, festzustellen, ob die Philipperde völlig frei von Yttererde ist, obgleich es möglich ist, die Beimengung der letzteren sehr zu reduciren; Erbinerde und Philipperde halten einander mit einer solchen Zähigkeit fest, dass eine scharfe Scheidung beider bis jetzt noch nicht gelungen ist. Das Philippiumformiat krystallisirt mit der grössten Leichtigkeit sowohl beim Abkühlen als auch bei der freiwilligen Verdunstung seiner Lösung in kleinen rhomboidalen glänzenden Prismen, welche weniger leicht löslich als das Yttriumformiat sind. Letzteres setzt sich in Warzen aus seiner syrupdicken Lösung ab; das Terbiumformiat ist wasserfrei und in 30,35 Thln. Wasser löslich; das Natriumterbinat ist in einer ungesättigten Lösung von Natriumsulphat kaum löslich; die entsprechende Philippiumverbindung löst sich dagegen leicht. Letzteres Verhalten hat Vf. zur Trennung beider benutzt. Das Philippiumoxalat ist in Salpetersäure mehr löslich als das entsprechende Terbiumsalz, aber weniger als das Yttriumsalz.

Das Philippiumnitrat färbt sich dunkelgelb, wenn man es schmilzt, während die Nitrate des Yttriums und Terbiums dabei farblos bleiben. Die Philippiumsalze sind farblos und die Philipperde wird farblos, wenn man sie im Wasserstoffstrome stark glüht. Dagegen wird sie bei der Abkühlung an der Luft wieder gelb. Diese Färbung scheint nicht von einer Beimengung von Terbinerde herzurühren. Die conc. Lösungen der Philippiumsalze zeigen unter dem Spectroskop im Indigo (λ = ungefähr 450) einen prächtigen, sehr intensiven, ziemlich breiten Absorptionsstreifen mit scharf begrenzten Rändern, namentlich auf der rechten Seite. Dieser Streifen fehlt den Lösungen des Terbiums, Yttriums und Erbiums; er ist also für das Philippium charakteristisch. Hierdurch wird auch die Vermuthung Soret's bestätigt, dass dieser Streifen einem neuen Elemente angehöre. Im Grün zeigt das Philippiumspectrum zwei ziemlich schmale Linien von veränderlicher Intensität, deren mehr brechbare indess dem Erbium angehört; ferner eine schwache blaue Linie, fast an der Grenze des Grün. Die brechbarste der drei grünen Linien gehört wahrscheinlich dem Philippium an. Im Roth endlich beobachtet man wenigstens eine schmale Linie, doch konnte dieselbe noch nicht identificirt werden. Als Verf. die Spalte seines Spectroskopes auf die Sonne richtete und das Licht durch eine Terbiumlösung gehen liess, bemerkte er einen deutlichen Absorptionsstreifen in Violet (λ = 400—405); derselbe ist nicht schwer zu beobachten; seine Breite ist ungefähr die Hälfte von der des charakteristischen Streifen des Philippiums. Vf. bezweifelt übrigens, dass er, wie Soret meint, für das Terbium charakteristisch ist. Möglichen Falles gehört er noch einem anderen Elemente an, dessen Atomgewicht zwischen dem des Terbiums und Erbiums liegt. (C. r. **87**. 559.)

4. Organische Chemie.

Eug. Dittrich, Ueber *Methyltaurin* und die *Bildung von Methyltaurocyamin u. Taurocyamin. Taurin (Amidoäthylschwefelsäure)* entsteht nach Kolbe durch Einwirkung von Ammoniak auf chloräthylschwefelsaures Silber und ist demnach als Amidoäthylschwefels. zu betrachten: $C_2H_4ClSO_3OAg + NH_3 = AgCl + C_2H_4(NH_2)SO_3OH$,
also ähnlich wie Glykokoll (Amidoessigsäure) durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure entsteht. Nachdem Volhard (1862. 831) durch Einwirkung von Methylamin auf Chloressigsäure das Sarkosin (Methylamidoessigsäure) und Lindenberg (1876. 308) durch Behandlung von Chlorpropionsäure mit Methylamin die Methylamidopropionsäure gewonnen, war anzunehmen, dass auch die Chloräthylschwefelsäure sich gegen Methylammoniak in gleicher Weise verhalten, d. h. dass sich dabei Methylamidoäthylschwefelsäure (Methyltaurin) bilden werde. — Chloräthylschwefelsaures Silber (dargestellt durch Erhitzen von

Chloräthylschwefelsäurechlorid mit Wasser u. Ueberführung der entstandenen Chloräthylschwefelsäure in das Silbersalz nach Kolbe) wurde mit einer bei 0° gesättigten wässerigen Lösung von Methylamin in einer geschlossenen Röhre 5—6 Stunden lang auf 110—120° erhitzt. Danach wurde der Röhreninhalt von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange erhitzt, bis alles freie Methylamin entfernt war. Der nun vollends zur Trockne gebrachte Rückstand, welcher noch viel Chlorsilber enthielt, wurde mit Wasser ausgezogen. Eine Probe der Flüssigkeit, mit Natronlauge versetzt, liess sofort deutlich den Geruch nach Methylamin erkennen, während eine andere Probe mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber gab. Es hatte sich also ausser Chlorsilber auch salzsaures Methylamin gebildet. Um das etwa entstandene Methyltaurin davon zu trennen, wurde die Flüssigkeit unter Erneuerung des verdampfenden Wassers mit Barythydrat so lange gekocht, bis auf neuen Zusatz davon kein Methylamingeruch mehr zu bemerken war. Durch genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde hierauf aller Baryt aus dem Filtrate entfernt, abermals filtrirt, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Da Krystalle so nicht zu erhalten waren, so wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die erhaltene harzige, dunkelgelb bis braun gefärbte Masse mit absolutem Alkohol erhitzt, welcher sich dunkel färbte, während das Harz hellere Farbe annahm. Der Alkohol wurde abgegossen und die Operation so oft wiederholt, bis frischer Alkohol farblos blieb. Die auf dem Boden des Kochgefässes zurückbleibende, schmutzig weisse, körnige Masse wurde in Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schieden sich lange Prismen aus der nur noch schwach gelb gefärbten Flüssigkeit aus, in ihrer Form denen des Taurins ähnlich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren sind sie vollkommen farblos und glasglänzend. Salpetersaures Silber brachte in der wässerigen Lösung der Krystalle keinen Niederschlag hervor. Es hatte sich also nicht die salzsaure Verbindung des Methyltaurins gebildet. Die Mutterlauge wurde mit absolutem Alkohol versetzt, um die letzten Reste des Methyltaurins auszufällen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser gleichfalls chemisch rein wurden. Die Ausbeute an Methyltaurin ist übrigens in Folge der entstehenden harzigen Zersetzungsproducte eine sehr schlechte. Aus 20 g chloräthylschwefelsaurem Silber wurden etwa 3 g chemisch reiner Substanz erhalten, während die berechnete Ausbeute über 11 g beträgt.

Bei dieser Darstellung des Methyltaurins ist ebenso, wie bei der aus dem Methylaminsalze (s. weiter unten), Ueberschuss an Methylamin ein unbedingtes Erforderniss. Denn bei Anwendung äquivalenter Mengen von Methylamin und chloräthylschwefelsaurem Silber erhielt man nie Methyltaurin, sondern isäthionsaures Methylamin. Die Analyse ergab die Formel des Methyltaurins, $C_3H_9SO_3N$. Zur späteren Darstellung von Methyltaurin verwendete Vf. das Methylaminsalz der Chloräthylschwefelsäure. Von demselben wurden 20 g mit 30 g einer bei 0° gesättigten wässerigen Methylaminlösung in einer zugeschmolzenen Röhre gleichfalls 5 bis 6 Stunden auf 110—120° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dieser Zeit gelb gefärbt, die Röhre zeigte beim Oeffnen keinen Druck. Die auf dem Wasserbade zur Verjagung alles freien Methylamins erhitzte Flüssigkeit liess beim Versetzen einer Probe derselben mit Natronlauge deutlich den Geruch nach Methylamin erkennen, während in einer anderen Probe salpetersaures Silber sofort einen Niederschlag von Chlorsilber gab. Es hatte sich also, wie erwartet, salzsaures Methylamin neben Methyltaurin gebildet nach der Gleichung:

$$C_2\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}SO_2OH\,.\,N\begin{Bmatrix}CH_3\\H_2\end{Bmatrix} + \begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\Big\}N = C_2\begin{matrix}H_4\\CH_3\\H\end{matrix}\Big\}N \quad \begin{matrix}SO_2OH\\\\\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\Big\}N.HCl.$$

Chloräthylschwefelsaures Methylamin. Methyltaurin

Die Flüssigkeit wurde, wie früher zur Zerstörung des salzsauren Methylamins mit Barythydrat gekocht und in gleicher Weise behandelt, wie bei der Darstellung des Methyltaurins aus dem Silbersalze ausführlich beschrieben worden. Die Ausbeute an Methyltaurin ist in diesem Falle besser: Aus 20 g des Methylaminsalzes wurden gegen 9 g chemisch reiner Substanz gewonnen. 15 g ist die berechnete Ausbeute. Das Methyltaurin krystallisirt wasserfrei in grossen harten glasglänzenden Prismen des triklinen Systemes, ist leicht löslich in kaltem und heissem Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol; Schmelzp. 241—242°. Bei Behandlung mit salpetriger Säure geht es unter Stickstoffentwickelung gleich dem Taurin in Isäthionsäure über. Seine wässerige Lösung reagirt sehr deutlich sauer In starken Säuren ist es leicht löslich, scheidet sich aber beim Eindampfen der Flüssigkeit wieder aus. Ein Platindoppelchlorid konnte nicht gewonnen werden. Nachdem die Darstellung des Methyltaurins in der erwarteten Weise gelungen war, stellte Vf. weitere Versuche an, um durch Einwirkung von Cyanamid in ähnlicher Weise, wie Volhard durch Einwirkung des letzteren auf Sarkosin das Kreatin erhalten hatte, die entsprechende Methyl-

taurinverbindung zu erhalten. Diese Versuche führten zu einem unerwartet günstigen Resultate. Der Process verlief glatt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} H_4 \\ C_2CH_3 \\ H \end{matrix}\Big\}N\ SO_2OH + CNNH_2 = C_2\begin{matrix} H_4 \\ (C_2H_6N_3) \end{matrix}\ SO_2OH$$

Methyltaurin Cyanamid Methyltaurocyamin.

Das *Methyltaurocyamin* krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen des monoklinen Systemes mit 1 Mol. H_2O, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether absolut unlöslich.

Endlich liess die leichte Bildung des Methyltaurocyamins erwarten, dass auch das Taurin sich mit Cyamin vereinigen und Taurocyamin (Guanidin-Aethylschwefelsäure) bilden werde. Der Versuch bestätigte diese Erwartung:

$$C_2\begin{matrix} H_4 \\ NH_2 \end{matrix}\ SO_2OH + CNNH_2 = C_2\begin{matrix} H_4 \\ (C_4H_4N_3) \end{matrix}\ SO_2OH$$

Taurin Cyanamid Taurocyamin.

Das *Taurocyamin* krystallisirt in kleinen harten Prismen des hexagonalen Systemes, die sich in kaltem und heissem Wasser leicht lösen, in Alkohol u. Aether aber vollkommen unlöslich sind und bei 224—226° schmelzen. (J. prakt. Chem. [2] **18**. 63.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Barbieri, Ueber die *Eiweisssubstanz der Kürbissamen.* (J. prakt. Chem. [2] **18**. 102.)

H. Pellet, Ueber die *Einwirkung des Saftes der Zuckerrübenblätter auf Eisenchlorid unter dem Einflusse des Lichtes.* Man weiss, mit welcher Schnelligkeit die Blätter unter dem Einflusse des Lichtes die Kohlensäure zu zersetzen vermögen; aber man nimmt an, dass diese Reduction nur bei Gegenwart von Chlorophyll in der lebenden Pflanze eintrete und dass sie von trocknen Blättern nicht mehr ausgeübt werde. In der That sind letztere oder auch solche, aus denen man das Chlorophyll extrahirt hat, unfähig, die Kohlensäure zu zersetzen. Vf. ist durch seine Beobachtungen über den Einfluss, welchen gewisse Substanzen auf das Eisenchlorid bei Gegenwart von Licht ausüben, zu der Ansicht geführt worden, dass der ausgepresste Saft der Zuckerrübenblätter zwar nicht die Kohlensäure, aber die Salze stärkerer Säuren, z. B. das Eisenchlorid, zu zersetzen im Stande ist. Im Septbr. 1878 wurde eine grössere Quantität Rübenblätter ausgepresst, und der Saft zeigte das spec. Gewicht von 1,030. Hierauf wurde eine Lösung von Eisenchlorid, welche 10 p. c. Eisenchlorid in 45° B. enthielt, dargestellt; diese sollte als Vergleichsflüssigkeit dienen. Eine andere Lösung enthielt ebenfalls 10 p. c. des Eisensalzes u. ausserdem 50 ccm Rübenblättersaft. Das Volum wurde auf 100 ccm gebracht, wobei sich ein geringer Niederschlag bildete, den man abfiltrirte. Beide Flüssigkeiten wurden mittels eines Pinsels auf ein Blatt Papier gestrichen, das man in der Dunkelheit trocknen liess. Dann exponirte man diese beiden Blätter unter einer Zeichnung auf Pauspapier in einem photographischen Copirrahmen dem Sonnenlichte. Durch Versuche hatte man gefunden, dass zur vollständigen Reduction des Eisensalzes in normaler Lösung eine Zeit von 10—12 Minuten gehört, während nur 2—3½ Minuten nöthig waren, um die Reduction des mit Rübensaft versetzten Salzes zu vollenden. Zur Erkennung der vollständigen Reduction bediente man sich einer concentrirten Lösung von Blutlaugensalz. Die durch die Linien der Zeichnung gedeckten Stellen des Papieres, bei welchen also das Eisenchlorid keine Veränderung erlitten hatte, gaben eine tief blaue Färbung, während die belichteten Theile des Papieres vollständig farblos blieben. Ein anderer Versuch ergab, dass krystallisirbarer Zucker, der Eisenchloridlösung zugesetzt, die Expositionsdauer nicht vermindert, also auch ohne Einwirkung auf das Eisensalz ist. (C. r. **87**. 562.)

7. Analytische Chemie.

E. Pflüger, D. Finkler und **F. Oppenheim,** Ueber eine neue Methode der *organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.* Diese Methode besteht darin, dass die Substanz im Vacuum verbrannt, das gebildete Kohlensäure- und Stickstoffgas volumetrisch, das Wasser aber durch Wägung bestimmt wird. Eine Analyse liefert also drei Zahlen. Zu dem Ende haben die Vff. einen Apparat construirt, der im Wesentlichen darin besteht, dass das trockne Vacuum der Quecksilberpumpe mit dem Verbrennungsrohre unter Vermittelung wasser-absorbirender Vorrichtungen in Verbindung gesetzt wird. Diese Verbindung theilt sich unmittelbar hinter dem Verbrennungsrohre in zwei Bahnen, welche sich vor dem Vacuum wieder vereinigen. Durch Hähne kann nach Belieben die eine oder die andere

dieser Bahnen ausgeschaltet werden. Eine jede enthält eine Reihe wasserabsorbirender Apparate, von denen die einen vor, die anderen während der Verbrennung zur Absorption der im Verbrennungsrohre enthaltenen Feuchtigkeit dienen. (Pflüg. Arch. 18. 117.)

H. M. Wilson, Bemerkung über die *Bestimmung des Gypses im Biere*. Durch directe Fällung der Schwefelsäure, indem man nach dem Kochen der Probe Salzsäure und Chlorbarium zusetzte, wurden zu niedrige und untereinander abweichende Zahlen erhalten. Vf. verfuhr deshalb folgendermaassen: 100 ccm Bier wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 0,5 g Salpeter zusammengerieben und gelinde erhitzt, dann in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat bei Siedehitze mit Salzsäure und Chlorbarium versetzt. Auf directem Wege wurden in zwei Proben 0,064 und 0,060 g, nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren 0,093 und 0,092 g schwefels. Baryt erhalten. Die organische Substanz wirkt also offenbar störend u. der directe Weg der Prüfung des Bieres auf Gyps darf nicht angewendet werden. (Chem. N. 38. 197.)

C. Mann, Zur *volumetrischen Bestimmung des Zinkes*. Wenn man auf hydratisches, in Wasser suspendirtes Schwefelzink eine entsprechende Menge frisch gefällten Chlorsilbers bei Siedehitze einwirken lässt, so geht unter Abscheidung von Schwefelsilber alles Zink als Chlorid in Lösung über. Man kann daher das Zink aus seinem äquivalenten Chlorgehalte nach der J. Volhard'schen Methode durch titrirte Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung neben Eisenammoniakalaun als Indicator mit grosser Schärfe volumetrisch bestimmen. Bringt man das Zink bei der Analyse — auch neben Mangan — in essigsaure Lösung, leitet Schwefelwasserstoffgas ein, kocht, um den grössten Theil desselben zu entfernen, so lange, bis ein durchfiltrirter Tropfen keine Reaction mehr auf Bleipapier giebt, decantirt heiss zwei Mal, bringt den Niederschlag ohne weiter nachzuwaschen auf's Filter, und lässt abtropfen, so erhält man das Schwefelzink hinreichend rein, da schon dessen Filrat nur eine sehr schwache Reaction auf activen Schwefel giebt. So lange die Flüssigkeit noch Spuren freier Essigsäure enthält, bleibt das Schwefelzink so gut wie unauflöslich. Wird der Niederschlag von Schwefelzink sammt Filter in ein Becherglas geworfen, mit ca. 50 ccm Wasser u. einem Ueberschusse von gut ausgesüsstem Chlorsilber versetzt und so lange gekocht, unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe, bis die über dem Rückstande stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden, so ist auch die Umwandlung in Chlorid erfolgt. Beim Kochen des Schwefelzinkes mit Chlorsilber erscheint zu Anfang das specifisch leichtere Schwefelzink in der ganzen Flüssigkeit vertheilt und zeigt diese eine weisse oder graue Färbung. Beginnt aber die Umwandlung in Chlorid, so muss sich die Flüssigkeit in dem Maasse klären, als Schwefelzink zersetzt wird, beziehungsweise in Lösung geht; und da sich das gebildete Schwefelsilber sammt dem noch unzersetzt gebliebenen Chlorsilber sehr rasch zu Boden setzt, so gestattet dies, dass die Klärung der Flüssigkeit auch sehr leicht beobachtet werden kann. Der Rückstand, ein inniges Gemenge von Schwefelsilber, Chlorsilber und dem zerkochten Filter, lässt sich vermöge seiner filzartigen Beschaffenheit ausserordentlich schnell aussüssen, insbesondere, wenn man sich einer Bunsen'schen Filtrirpumpe bedient. Zeigen die letzten Tropfen des Filtrates keine oder schwache Chlorreaction mehr, so wird dasselbe mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit einigen Tropfen conc. Eisenammoniakalaunlösung und der titrirten Silberlösung in geringem Ueberschusse versetzt. Durch Rücktitriren mit Rhodansalz bis zum Eintritte der schwachen Eisenrhodanfärbung wird der Ueberschuss des Silbers bestimmt, dieser von der verbrauchten Menge in Abzug gebracht, ergiebt die zur Fällung des Chlors nöthige Silbermenge, und diese, auf Zink reducirt, den Zinkgehalt. Es ist selbstverständlich, dass man bei der Analyse keine halogenen Substanzen, insbesondere keine Salzsäure anwenden darf. Die Vermeidung der Salzsäure bietet aber keinen Anstand, da das Auflösen z. B. eines Zinkerzes — welches selbst kaum Spuren nachweisbaren Chlors enthält — weit besser blos mit Salpetersäure erreicht wird, und alle anderen gebrauchten Chemikalien eo ipso chlorfrei sein müssen.

Silberlösung. 1 ccm derselben entsprach 0,01 g Zink und gaben die verbrauchten ccm bei Einwage von 1 g Substanz direct die Procente an. Es wurden 33,4 g Silber auf 1 l in salpetersaure Lösung gebracht. Um den Wirkungswerth derselben zu controliren, wurde eine Normalkochsalzlösung der Gay-Lussac-Feinsilber-Probe verwendet. 100,2 ccm derselben fällten 1 g Silber, somit 1 ccm = 0,00998 g Das Mittel aus mehreren genauen Bestimmungen ergab, dass 1 ccm Kochsalzlösung genau 0,3 ccm obiger Silberlösung ausfällte, und somit 1 ccm Silberlösung 0,0332 g Silber enthält.

Rhodansalzlösung. 8 g Rhodanammonium wurden in 1 l Wasser gelöst. 1 ccm Silberlösung = 3,0 ccm Rhodanlösung. Es wurden 0,200 g reines Zink in Salpetersäure gelöst, mit essigsaurem Ammon versetzt, Schwefelwasserstoffgas eingeleitet etc. und auf angegebene Art schliesslich als Chlorid in Lösung gebracht. Die Lösung wurde mit 20,9 ccm Silberlösung bei Ueberschuss gefällt und mit 3,5 ccm Rhodanlösung rücktitrirt. 3,5 ccm sind gleichwerthig mit 1,16 ccm Silberlösung, somit wurden 20,9—1,16 = 19,7 ccm verbraucht und diese entsprechen 0,197 g Zink. (Oesterr. Ztschr. 26. 426.)

R. Fresenius, Ueber die *Werthbestimmung des Zinkstaubes*. Vf. bestimmt den Werth des Zinkstaubes nach der Wasserstoffmenge, welche eine bestimmte Quantität davon entwickelt. Der Wasserstoff wird durch Kupferoxyd verbrannt und das Wasser durch Gewichtszunahme der Absorptionsröhre bestimmt. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 465.)

Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe,

von

Carl Zulkowsky.*

Zu einer Zeit, wo sich die Praxis der grossen, auf dem Gebiete der Farbenchemie gemachten Entdeckungen soeben bemächtigt hatte, das ist im Jahre 1861, haben Kolbe und Schmitt, ferner J. Persoz fast gleichzeitig einen Farbstoff entdeckt, der, aus Phenol bereitet, mit Runge's Rosolsäure identisch zu sein schien u. seither im Handel unter dem Namen Corallin erscheint. (In der wissenschaftlichen Literatur ist der Name Rosolsäure gebräuchlicher, da sich jedoch in der Folge das Corallin als ein Gemisch erwies, so erscheint es passend, den Namen Corallin für das Rohproduct beizubehalten.)

Später fanden Caro und Wanklyn, dass durch Diazotirung des Rosanilins ein stickstofffreier Körper erhalten werden kann, der eine überraschende Aehnlichkeit mit Corallin zeigt, so dass beide für ein und dieselbe Verbindung gehalten werden konnten. Obgleich die Identität dieser beiden Körper niemals sicher gestellt wurde, so schien doch wenigstens das Eine sicher zu sein, dass Corallin u. Rosanilin in sehr nahen genetischen Beziehungen zu einander stehen müssen.

Ich habe hierauf im Jahre 1869 in den Berichten der kaiserlichen Akademie eine Abhandlung unter dem Titel: Ueber die Molecularconstitution der Theerbasen $C_{18} + {}_nH_{15} + {}_{2n}N_3$ veröffentlicht, in welcher die Ansicht zum ersten Male ausgesprochen und begründet wurde, dass jene vom Anilin und Toluidin abstammenden Farbstoffe Condensationsproducte sind, als Amidoderivate eines Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{12}$ und seiner Homologen betrachtet werden können, und dass neben der Reihe dieser Farbstoffe eine parallel stehende Reihe von Körpern existiren müsse, welche die Oxyverbindungen obiger Kohlenwasserstoffe darstellen und in welche die durch Diazotirung des Fuchsins erhaltene Rosolsäure einzureihen sei. Ich habe in dieser Abhandlung angezeigt, dass ich mit der Untersuchung des Corallins und der Fuchsinrosolsäure beschäftigt bin, um weitere Beweise für die Richtigkeit meiner Ansichten zu erlangen.

Meine Bestrebungen wurden indess sehr bald durchkreuzt durch mehrere nacheinander veröffentlichte Abhandlungen, aus welchen hervorging, dass sich ausser mir auch noch Andere desselben Gegenstandes bemächtigten, demzufolge ich die Einstellung der hierauf bezüglichen Arbeiten vorzog.

Aus den Arbeiten von Dale und Schorlemmer ging hervor, dass das Handelsproduct Corallin ein Gemisch mehrerer krystallisationsfähiger, anscheinend in nahen Beziehungen stehender Körper sei (Ber. d. d. chem. Ges. 1871. 574; C.-Bl. 1871. 502.)

Aus späteren Abhandlungen scheint hervorzugehen, als ob diese Chemiker mehrere Gemengtheile als blos secundär gebildete Producte ansehen würden; da es ihnen durch eine Abänderung in der Darstellung gelungen sein soll, die Farbstoffbildung auf einen einzigen Körper einzuschränken, dem sie den Namen Aurin u. die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ beilegen (Ber. der deutsch. chem. Ges. 1877. 262).

Die von H. Fresenius in Kolbe's Laboratorium durchgeführten Arbeiten ergaben, dass im Corallin ein krystallisirter, nach der Formel $C_{40}H_{38}O_{11}$ zusammen-

*Eine kurze Notiz über die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate wurde bereits früher (S. 277) gegeben.

gesetzter Körper enthalten sei, ferner, dass der durch Diazotirung des Fuchsins erhaltenen Rosolsäure die Formel $C_{36}H_{28}O_{10}$ zukomme (Journ. für prakt. Chemie **5.** 184.)

Die auffallende Verschiedenheit der aus der Untersuchung des Corallins hervorgegangenen Resultate suchten Dale und Schorlemmer durch die Annahme zu erklären, dass das von H. Fresenius erhaltene Präparat ein anderer Körper sein müsse, dessen Auftreten der höheren Temperatur zuzuschreiben sei, welche Fresenius bei der Darstellung des Corallins eingehalten.

Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass allen jenen, die sich mit der Untersuchung des Corallins beschäftigten, die geringe Uebereinstimmung der durch die Elementaranalyse gewonnenen Resultate auffiel.

Dale und Schorlemmer beklagen sich mehrmals hierüber und suchen den Grund zumeist in der Hartnäckigkeit, mit welcher das Aurin Wasser und Essigsäure zurückhalte, daher ihr Präparat der Sicherheit halber bei hoher Temperatur getrocknet wurde. Trotzdem stimmen die Zahlen nicht besonders mit der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ (wie sie ausdrücklich bemerken), halten aber aus theoretischen Gründen an derselben fest.

Eine bessere Uebereinstimmung ergaben die von Kopfer gemachten Analysen mit dem Dale-Schorlemmer'schen Aurin (Ztschr. f. anal. Chem. 1878. 8).

Trotz diesen abweichenden Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen hatte man für die Rosolsäure des Corallins die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ einstweilen adoptirt und eine Bestätigung derselben in folgender Bildungsgleichung zu finden geglaubt:

$$3\,(C_6H_6O) + 2\,CO = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O.$$

Ueber die wahre Zusammensetzung der aus Fuchsin darstellbaren Rosolsäure — die ich Kürze halber als Fuchsinrosolsäure bezeichnen will — blieb man so lange in Ungewissheit, bis durch die ausgezeichneten Arbeiten von Gräbe und Caro zweifellos nachgewiesen wurde, dass derselben die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ zukomme (Ann. der Chem. und Pharm. 1875. **179.** 184).

Diese Chemiker hatten auch das Corallin untersucht, stiessen bei der Isolirung der krystallisirbaren Substanzen ihrer eigenen Angabe nach auf unerwartete Schwierigkeiten, konnten aber trotzdem 2 Substanzen abscheiden, deren Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{14}O_3$ und $C_{40}H_{28}O_7$ entsprach.

Aus diesen Untersuchungen ging somit hervor, dass Fuchsinrosolsäure u. Aurin nicht identisch seien.

Die Arbeiten von Gräbe und Caro waren für mich schon deshalb von grösstem Interesse, weil sie eine theilweise Bestätigung meiner im Jahre 1869 entwickelten Ansichten zu Tage gefördert haben.

Es wurde experimentell nachgewiesen, dass der Fuchsinrosolsäure diejenige Zusammensetzung zukomme, die ich schon damals aus rein theoretischen Gründen angegeben, ferner wurden für dieselbe und das Rosanilin Formeln aufgestellt, welche diese Farbstoffe ebenfalls als Condensationsproducte erscheinen lassen.

Gräbe und Caro stellen diese Verbindungen in Parallele mit Bayer's Phtaleïnen und drücken ihre Constitution durch folgende Formeln aus:

$$C_6H_3,OH\begin{cases}CH_2,C_6H_4O\\CH_2,C_6H_4O\end{cases}>$$

Fuchsinrosolsäure.

$$C_6H_3,NH_3\begin{cases}CH_2,C_6H_4,NH\\CH_2,C_6H_4,NH\end{cases}>$$

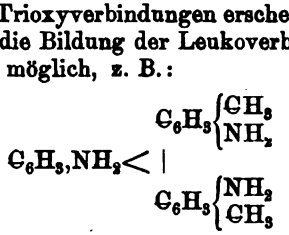
Rosanilin.

Aus denselben erhellt, dass die Gruppe (CH_2, CH_2) die Bindung bewerkstelligt, wie bei den Phtaleïnen die Gruppe (CO, CO), dass in der Fuchsinrosolsäure die

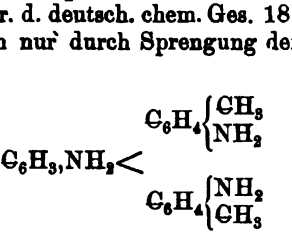
Chinongruppe $\ddot{O}_2$ und im Rosanilin 2 Imidogruppen enthalten sind, demgemäss die Leukoverbindungen als Trioxy-, beziehungsweise Triamidoderivate des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{18}$ anzusehen sind.

Diese Formeln negiren aber die Existenz von homologen, das ist um CH_2 oder $2CH_2$ ärmeren Verbindungen dieser Art und müssten fallen gelassen werden, sobald das Vorhandensein derselben nachgewiesen erscheint.

Meine Formeln hingegen machen die Existenz solcher Homologen wahrscheinlich und lassen die Farbstoffe und nicht ihre Leukoproducte als Triamido-, beziehungsweise Trioxyverbindungen erscheinen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876. 1078), dagegen ist die Bildung der Leukoverbindungen nur durch Sprengung der geschlossenen Kette möglich, z. B.:



Rosanilin.



Leukanilin.

Von grossem Interesse für die Chemie der sogen. Anilinfarbstoffe waren die Resultate einer Arbeit von Emil und Otto Fischer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876. 891), welchen es gelang, aus Leukanilin den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$, also die Muttersubstanz des Rosanilins und der Fuchsinrosolsäure darzustellen, wodurch experimentell der Nachweis geliefert wurde, dass diese Körper thatsächlich Condensationsproducte sind. Auch diese Chemiker gelangen zu dem Schlusse, dass in dem Rosanilinmolekül 3 Amidogruppen u. in dem Rosolsäuremolekül 3 Hydroxylgruppen enthalten sein dürften.

Von grosser Wichtigkeit für die Deutung des Oxal-Rosolsäure-Processes war die von Liebermann und Schwarzer gemachte Entdeckung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876. 800), dass Rosolsäure aus der Reaction dreier Substanzen, nämlich des Salicylaldehyds, des Phenols und der Schwefelsäure hervorgehen kann und zwar nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_7H_6O_2) + C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O.$$

Nicht minder interessant ist der Umstand, dass bei Hinweglassung des Phenols ein der Rosolsäure ähnlicher, aber keineswegs gleicher Körper gebildet wird. Diese beiden Reactionsproducte wurden keiner eingehenden Untersuchung unterworfen, es ist daher die Richtigkeit obiger Gleichung keineswegs sicher gestellt.

Durch diese Reaction wurde es sehr wahrscheinlich gemacht, dass bei der Corallindarstellung das nascirende Kohlenoxyd einen Theil des Phenols in Salicylaldehyd überführt, welcher letztere mit dem Reste des Phenols Rosolsäure bildet.

Trotz alledem schien es mir sehr unwahrscheinlich, dass Aurin und Fuchsinrosolsäure zwei verschiedene, d. h. um 2H differirende Körper sein sollten. Ich konnte in denselben nur identische oder homologe Verbindungen erblicken, deshalb sah ich mich veranlasst, meine sistirten Arbeiten über das Corallin wieder aufzunehmen.

Dieselben hatten sehr bald zu dem Resultate geführt, dass das Corallin einen harzigen Bestandtheil in grosser Menge enthalte (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. 460), der für mich zweifellos diejenige Substanz ist, welche Liebermann und Schwarzer aus Salicylaldehyd ohne Zusatz von Phenol erhielten.

Da sich dieser Körper von den übrigen im Corallin vorhandenen Substanzen schon dadurch unterscheidet, dass er nicht krystallisationsfähig ist, dagegen in mancher Hinsicht doch wieder Aehnlichkeiten aufweist, so wurde er bis auf Weiteres Pseudorosolsäure genannt.

Es wurde hierdurch dargethan, dass der Corallinprocess nicht so einfach ist, als man denselben bis vor Kurzem gehalten.

Später ist es mir unter Anwendung eines besonderen Verfahrens gelungen, im Corallin ausser der vorhin genannten Pseudorosolsäure noch vier krystallisirte Verbindungen zu entdecken.

Diese Arbeit war dem Abschlusse nahe, als DALE und SCHORLEMMER mit der höchst bedeutsamen Entdeckung auftraten, dass durch Behandlung ihres Aurins mit alkoholischem Ammoniak in der Hitze Rosanilin gebildet werde. Sie stellten daher die Nothwendigkeit der Rectificirung der gebräuchlichen Rosanilinformel in Aussicht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. 1016.)

Gegen diese geradezu verblüffend wirkende Entdeckung konnten selbst die schwer wiegendsten Bedenken nicht aufkommen, und so entschloss ich mich mit einigem Widerstreben, das Rosanilin als die correspondirende Verbindung des Aurins, das ist als $C_{20}H_{17}N_3$ anzusehen.

Meine bisherigen Arbeiten hatten jedoch Resultate zu Tage gefördert, welche mit dieser Formel nicht wohl im Einklange standen. In der Meinung, dass ich möglicher Weise einen Irrthum begangen, entschloss ich mich, die ganze, äusserst mühevolle und zeitraubende Arbeit zu wiederholen, und wenn ich mit derselben in der kurzen Zeit von $4^1/_2$ Monaten fertig geworden, so habe ich dies der ausgezeichneten Unterstützung meiner Assistenten E. HOSCHEK u. G. RENNER, sowie den früher erworbenen Erfahrungen zu danken, die mir bei der Wiederholung ausserordentlich zu Statten kamen.

Während ich mit der Abfassung dieses Berichtes beschäftigt war, haben EMIL und OTTO FISCHER die Fortsetzung ihrer epochemachenden Arbeiten über das Rosanilin veröffentlicht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878. 195), aus denen hervorgeht, dass es ihnen gelang, die Existenz zweier homologen Rosaniline, $C_{19}H_{17}N_3$ und $C_{20}H_{19}N_3$, festzustellen.

Aus der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe, die sie aus ihren Leukoproducten abgeschieden, erscheint es wahrscheinlich, dass die Muttersubstanz der letzteren das Triphenylmethan, das ist $C(C_6H_5)_3H$ sei.

Die homologen Rosaniline wären daher als Triamido- und die Fuchsinrosolsäure als Trioxyderivate eines um 2 H ärmeren Kohlenwasserstoffes zu betrachten, der allem Anscheine nach HOMILIAN's Diphenylphenylenmethan, d. i. $C(C_6H_4)(C_6H_5)_2$ ist. Aus der Constitution dieses Kohlenwasserstoffes, von welchem sich die ganze Rosanilingruppe aufbaut, ging demnach hervor, dass das einfachse Rosanilin die Formel $C_{19}H_{17}N_3$ haben muss, dadurch wäre also die Existenz des Violanilins, $C_{18}H_{15}N_3$, sehr in Frage gestellt oder es müsste wenigstens aus der Rosanilingruppe ausgeschieden werden.

Meine über die Bestandtheile des Corallins zu Ende geführten Untersuchungen bilden zu den Fischer'schen das Gegenstück, denn es gelang mir zweifellos, zwei homologe Rosolsäuren zu isoliren, welche die correspondirenden Verbindungen der Fischer'schen Rosaniline sind.

Das Dale-Schorlemmer'sche Aurin, $C_{20}H_{14}O_3$, war in dem von mir bereiteten Corallin niemals vorhanden, dagegen konnte ich noch andere Substanzen nachweisen, die in der Folge besprochen werden sollen.

Die Ergebnisse meiner im nachfolgenden Berichte angeführten Untersuchungen sind nicht nur eine Bestätigung der Fischer'schen Arbeiten und vice versa, sondern es erscheint damit der Beweis geliefert, dass der Oxal-Rosolsäure-Process nicht so einfach verläuft, wie man bisher meinte.

Versuche über die Darstellung des Corallins.

KOLBE und SCHMITT geben für die Bereitung des Corallins folgendes Verhältniss der Materialien an:

1 Thl. krystallisirter Oxalsäure,
$1^1/_2$ Thle. Phenol,
2 „ Schwefelsäure.

Dieses Gemisch liefert bei 5 — 6 stündiger Erhitzung auf 140 bis 150° C. nach den Untersuchungen von H. Fresenius (Journ. für prakt. Chem. **5**. 184—206) die höchste Ausbeute, nämlich 16—17 p. c. vom angewendeten Phenol.

Diese Ausbeute stimmt mit meinen Versuchen überein, ebenso mit den Ergebnissen der Fabrikspraxis.

Viele Anzeichen sprachen dafür, dass die Menge der Schwefelsäure zu gross sei. Da ein Molekül Phenol = 94 Thle., blos 92 Thle. Schwefelsäure erfordert, um Monosulphophenol zu bilden, also nahezu dieselbe Menge, so ist nach obigem Recepte die Hälfte der Schwefelsäure im freien Zustande vorhanden. Ich konnte mich aber überzeugen, dass die Corallindarstellung ganz normal von Statten geht, wenn man mit eigens bereitetem Monosulphophenol operirt, es wäre daher der Ueberschuss der Schwefelsäure mindestens überflüssig; er ist aber auch für die Ausbeute nachtheilig.

Wenn man gepulvertes Corallin mit conc. Schwefelsäure erhitzt, so löst sich dasselbe darin allmälig auf. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so erhält man eine tief braungelb gefärbte Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag.

Wird dieselbe mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzt, das Barytsulphat abfiltrirt, so zeigt das Filtrat eine tiefrothe Farbe und hinterlässt nach dem Eindampfen einen metallisch-grünen Rückstand, der bis zu 30 p. c. Barium enthalten kann, ein Beweis, dass durch concentrirte Schwefelsäure Sulphoverbindungen gebildet werden, die im Wasser löslich sind. Darin liegt der Grund der geringen Ausbeute, und in der That ist die nach dem Ausfällen des Corallins mittels Wasser resultirende Flüssigkeit immer tief braungelb gefärbt, wenn nach obigem Recepte gearbeitet wird.

Ich habe daher bei späteren Versuchen nicht nur jeden Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden, sondern Mischungen angewendet, welche freies Phenol enthielten.

Die zweite Versuchsmischung bestand aus

1 Theil Phenol,
$^2/_3$ „ Schwefelsäure,
1 „ krystallisirte Oxalsäure,

welche in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf 110—120° C. erhitzt wurde. Die Gasentwickelung zeigte sich in diesem Falle weit schwächer, namentlich fiel es auf, dass die Temperatur nicht weiter gesteigert werden konnte und dass der Process erst nach sechstägiger Erhitzung sein Ende fand. Der Grund ist offenbar darin zu suchen, dass man der Mischung durch krystallisirte Oxalsäure eine grosse Menge Wasser zuführt, welches sich bei der geringen Menge von Schwefelsäure sehr fühlbar machen muss.

Am Schlusse dieser Operation schied sich die erhitzte Masse in zwei Schichten ab; eine obere zähe, dunkle, reich an harzigen Bestandtheilen, und eine untere, dünnflüssige, roth gefärbte Schicht, welche mehr von krystallisirten Substanzen enthielt.

Die allzulange Dauer dieses Processes brachte mich auf den Gedanken, die Oxalsäure im wasserfreien Zustande anzuwenden (Hunt behauptet, dass mit entwässerter Oxalsäure keine Rosolsäure gebildet werde. Siehe Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1873. 420), es wurde daher eine Mischung versucht, die aus

1 Thl. Phenol
$^2/_3$ „ Schwefelsäure
0,7 „ entwässerter Oxalsäure

bestand, wobei die letztere nahezu 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure entspricht.

Der Process verläuft ganz normal, ist in weit kürzerer Zeit beendet und liefert bedeutend grössere Ausbeuten.

Um kurz zu sein, übergehe ich hier absichtlich eine Reihe von Versuchen, welche den Einfluss der Temperatur, der Reihenfolge, in der die Materialien zu mischen sind, ergeben sollten und beschränke mich auf die Angabe derjenigen Bereitungsmethode, mit der ich die besten Erfolge in qualitativer und quantitativer Hinsicht erzielte:

Dem in einem Kolben eingewogenen Phenol werden $^2/_3$ Thle. Schwefelsäure portionenweise zugesetzt, damit keine allzu hohe Erhitzung stattfinden könne, und diese Mischung 10 Stunden lang am Wasserbade erwärmt, um die Bildung von Sulphophenol möglichst zu Ende zu führen.

Die Oxalsäure wird im gepulverten Zustande in einer mit Dampf geheizten Pfanne oder auf eine andere Art entwässert und 0,7 Thle. derselben obiger Mischung auf einmal zugesetzt.

Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler und einem Thermometer versehen, auf eine Eisenschale gestellt und allmälig erhitzt, bis die Temperatur auf 120°C. gestiegen. Hierbei löst sich die Oxalsäure allmälig unter Rothfärbung der Flüssigkeit und mässiger Gasentwickelung auf. Man sucht die Temperatur in der Nähe von 125—130°C. zu erhalten, in welcher der Process am besten verläuft.

Wenn man am Morgen begonnen und den Process am Abend unterbricht, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer hellrothen krystallinischen Masse, die noch sehr viel Oxalsäure enthält. Sie muss noch einen Tag erhitzt werden, jedenfalls so lange, bis die Gasentwickelung entschieden schwach geworden und bis der Kolbeninhalt beim Abkühlen aus einer dicklichen dunkel gefärbten Masse besteht.

Durch Anwärmen wird das Reactionsproduct dünnflüssiger und in diesem Zustande giesst man dasselbe in eine mit Wasser gefüllte Schale unter Umrühren, wobei sich das Corallin als ein harzartiger metallglänzender Körper niederschlägt. Die Wassermenge muss so gross sein, dass durch einen weiteren Zusatz keine Fällung mehr entsteht.

Die nach dem Absetzen des Corallins resultirende Flüssigkeit, welche noch eine erhebliche Menge von Phenol, Sulphophenol, die ganze Menge der Schwefelsäure u. etwas Corallin gelöst enthält, wird abgegossen und wieder verarbeitet, wie später angegeben werden soll.

Das Corallin hingegen wird mehrere Male im Wasser mittels Dampf aufgekocht, wobei das demselben anhaftende Phenol in Lösung geht oder verdampft. Schliesslich erhält man dasselbe als eine nach dem Erkalten feste, spröde, grüne und metallglänzende Masse, welche noch immer deutlich nach Phenol riecht.

Nach diesem Verfahren konnte ich 70 p. c. Corallin, d. i. somit das Vierfache jener Menge erhalten, die nach dem Kolbe-Schmitt'schen Recepte resultirt.

Aus den Rückständen lässt sich aber noch immer eine ganz ansehnliche Menge von Corallin darstellen. Man versetzt dieselben mit einer überschüssigen Menge von Kalkbrei, wobei die Masse eine tiefrothe Farbe annimmt. Die Flüssigkeit wird von dem herausgefällten Gypse am besten mittels einer von mir für derlei Zwecke construirten Saugvorrichtung (Ueber einen Filtrirapparat für präparative Arbeiten. Dingler's polyt. J. 1877. **225.** 162) abfiltrirt (im Grossen liesse sich dieser Zweck mittels Filterpressen erreichen) und durch Abdampfen concentrirt. Zu Ende dieser Operation scheidet sich neuerdings Gyps aus, der wieder abfiltrirt werden muss, wodurch derselbe bis auf einen unbedeutenden Rückhalt entfernt erscheint. Das entgypste Filtrat hingegen wird weiter verdampft, bis die Temperatur desselben auf 135°C. gestiegen.

Die so vorbereiteten Rückstände geben nochmals Corallin, wenn man eine entsprechende Menge entwässerter Oxalsäure zusetzt und so verfährt, wie früher ausführlich erörtert wurde.

Dale und Schorlemmer fanden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. 1016), dass es am besten sei, das Gemisch von Schwefelsäure mit überschüssigem Phenol auf dem Wasserbade zu erwärmen, die Oxalsäure nur allmälig zuzusetzen und stets abzuwarten, bis die Gasentwickelung aufhört. Die Operation wird beendigt, wenn noch viel freies Phenol vorhanden erscheint. Es ist leider nicht angegeben, wie lange dieser Process bei Einhaltung dieser Bedingung währt und die Grösse der Ausbeute, um zu beurtheilen, ob diese Darstellungsmethode für die Praxis von Belang wäre. Ich habe nach dieser Vorschrift klägliche Resultate in jeder Hinsicht erzielt u. halte dieselbe für eine Massenerzeugung nicht geeignet.

Wenn man das Phenol ganz, zu $^2/_3$ oder $^1/_3$ durch Kresol ersetzt, so erhält man sonderbarer Weise ein Corallin, welches ein schwarzes pechartiges Aussehen und keinen Metallglanz besitzt. Die alkalischen Lösungen des normalen Corallins und dieses Productes zeigen nicht ein und dieselbe rothe Färbung.

Ich werde dieses Reactionsproduct demnächst in Arbeit nehmen, glaube jedoch schon jetzt anführen zu können, dass ich an dem Vorhandensein krystallisationsfähiger Bestandtheile zweifle. Es scheint die Masse nur aus einer besonderen Art von Pseudorosolsäure zu bestehen.

Es schien mir von grösster Wichtigkeit zu sein, einen Versuch anzustellen, ob sich das Corallin oder wenigstens einer seiner Bestandtheile durch einen reinen Oxydationsvorgang erzeugen lasse. Zu diesem Behufe wurden 1 Molek. Phenol, 2 Mol. Kresol mit 3 Molekülen Schwefelsäure zusammengemischt, dieser auf höchstens 120° C. erhitzten Mischung nach und nach gepulverte Arsensäure zugesetzt. Diese Mischung wird auffallend dunkel, verdickt sich zusehends und nach einigen Stunden lässt sich durch Wasser ein metallisch grüner, harzartiger Körper herausfällen, der sich in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten mit derselben Farbe wie das Corallin löst.

Dieses Arsensäure-Verfahren, das ich vor Kurzem veröffentlichte (Ber. d. d. chem. Ges. 1877. 1201), wird einer brieflichen Mittheilung zufolge in der Fabrik des Hrn. Dr. Ph. Greiff zu Riehl bei Cöln angewendet und die Ausbeute beziffert sich daselbst auf 20 p. c. Vorläufige Untersuchungen, die ich mit diesem Präparate angestellt, haben ergeben, dass die Menge der krystallisationsfähigen Bestandtheile bedeutend geringer sei, als im Kolbe-Schmitt'schen Corallin. Die Hauptmasse scheint aus einem Oxydationsproducte der Pseudorosolsäure zu bestehen. Ich habe die Absicht, auch diesen Körper gründlich zu untersuchen.

Scheidung des Corallins in seine Bestandtheile.

Auf das Verhalten des Natriumdisulphits zu Corallin gründet sich die Trennung der Bestandtheile zunächst in 2 Gruppen. Diejenigen Verbindungen, die von Natriumdisulphit gelöst werden, sind zumeist krystallisirbar und können wegen ihrer grossen chemischen Aehnlichkeit vor der Hand nur auf dem Wege der fractionirten Krystallisation getrennt werden. Man verfährt hierbei auf folgende Weise:

Das Corallin wird im gepulverten Zustande in Wasser vertheilt, Fabriksätznatron nach und nach zugesetzt und erwärmt, bis ersteres in Lösung gegangen. Nach erfolgter Abkühlung dieser Lösung wird schweflige Säure im raschen Strome hindurch geleitet, wobei eine allmälige Entfärbung der Flüssigkeit, sodann die Entstehung eines flockigen Niederschlages wahrgenommen werden kann. Das Einleiten der schwefligen Säure wird erst dann unterbrochen, wenn die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln stark darnach riecht. Man giesst dieselbe in eine grosse Schüssel und setzt so lange Wasser zu, so lange noch die Entstehung eines weisslichen Niederschlages bemerkt werden kann. Es sind hierzu bedeutende Wassermengen, daher grosse Fällungsgefässe erforderlich. Der Körper, welcher schon durch Einleiten von

schwefliger Säure, später aber durch Verdünnung mit Wasser in Massen herausgefällt wird, ist von harzartiger Beschaffenheit und wurde seines ähnlichen Verhaltens wegen von mir einstweilen Pseudorosolsäure genannt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. 460). Es ist unmöglich, dieselbe auf diesem Wege vollständig zu entfernen und es macht sich ihre Gegenwart bei der Trennung der krystallisirbaren Bestandtheile häufig in recht unangenehmer Weise fühlbar.

Die Ursache der unvollständigen Fällung ist vorläufig noch unaufgeklärt u. es werden erst spätere Untersuchungen der Pseudorosolsäure und ihr Verhalten zu Natriumdisulphit die nöthigen Aufschlüsse ergeben.

Es zeigt sich nämlich, dass die nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure erhaltene Flüssigkeit beim Stehen, selbst nach Wochen, fortwährend kleine Mengen derselben abscheidet und wenn die Flüssigkeit noch so klar erscheint, so trübt sie sich alsogleich wieder, wenn sie filtrirt wird. Alle Theorien, die ich zur Erklärung dieser Vorgänge aufstellte, haben sich späterhin als unrichtig herausgestellt. Das Ende der Abscheidung dieses harzigen Bestandtheiles lässt sich natürlich nicht abwarten, daher begnügte ich mich, die verdünnte Flüssigkeit 4—5 Tage stehen zu lassen und nachher zu filtriren. Das am Boden des Gefässes abgeschiedene Harz darf auf keinen Fall auf das Filter gebracht werden, weil es sofort die Filterporen verstopft. Die Menge des im Filtrate gelösten Harzes ist dann nicht mehr bedeutend und übt auf die Krystallisation keinen nennenswerthen Einfluss.

Die Pseudorosolsäure wird behufs einer vorläufigen Reinigung unter Wasser erhitzt, wobei sie schmilzt und beim Erkalten zu einer mehr oder weniger roth gefärbten Masse erstarrt.

Wegen der leichten Schmelzbarkeit ist es schwierig, dieselbe trocken zu erhalten, es ist daher die Grösse der Ausbeute nicht so leicht festzustellen. Ich habe die Menge der Pseudorosolsäure, welche im Corallin vorhanden ist, zu 50 p. c. angegeben, ich fand jedoch später, dass diese Zahl denn doch zu niedrig ist und sich auf ungefähr 70 p. c. beziffern dürfte.

Dieser Bestandtheil bildet somit die Hauptmasse des Corallins, und alle Bemühungen, dessen Menge zu verringern, sind erfolglos geblieben.

Das nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure resultirende Filtrat wird auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von Dampf auf 70—80° C. erhitzt und die im Natriumdisulphit gelösten krystallirbaren Stoffe durch conc. Salzsäure gefällt. Sie scheiden sich in prachtvollen mennigrothen Massen ab, die desto mehr zusammenbacken, je mehr Harz beigemischt ist. Man setzt so lange Salzsäure zu, bis eine abfiltrirte Probe mit Salzsäure versetzt und erhitzt keine nennenswerthe Ausscheidung ergiebt. Die Erhitzung der angesäuerten Flüssigkeit wird noch einige Zeit fortgesetzt, wobei sich Massen von schwefeliger Säure entwickeln.

Gräbe u. Caro, welche die Fuchsinrosolsäure auf diese Weise reinigten, führen an, dass sich die Rosolsäure aus ihrer Lösung in Natriumdisulphit durch Zusatz einer Mineralsäure und nachheriges gelindes Erwärmen im Zustande grosser Reinheit abscheiden lasse. Diese Angabe war die Veranlassung, dass ich in ein Labyrinth von Irrthümern gerieth. Das aus der Natriumdisulphit-Lösung Gefällte ist, wenigstens bei Corallin, eine Verbindung der Rosolsäure mit schwefeliger Säure, die ich längere Zeit für Rosolsäure selbst gehalten habe. (Ich sehe mich genöthigt, an dieser Stelle einen Irrthum zu berichtigen, der aus der Verwechslung dieser Verbindungen hervorgegangen. In den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877. 463 habe ich durch eine Notiz mitgetheilt, dass Rosolsäure, in absolutem Alkohol gelöst, mit Aetzkali gefällt wird. Ich hatte die Sulphitverbindung in Händen und der Niederschlag bestand aus Kaliumsulphit, welches Rosolsäure mechanisch mitreisst.) (Forts. folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Chiniretin, von FLÜCKIGER. Schon vor 40 Jahren machte GEIGER die Beobachtung, dass die wässerigen Lösungen der Chininsalze am Sonnenlichte zersetzt werden. Es scheint, dass PASTEUR diese Veränderung auf die Bildung von Chinicin und Cinchonicin zurückführt, denn er sagt: „Ich habe gefunden, dass, wenn man ein Chinin- oder Cinchoninsalz auch nur einige Stunden lang der Sonne aussetzt, sei es in verdünnter oder concentrirter Lösung, diese sich dunkelrothbraun färbt. Diese Veränderung ist übrigens von derselben Art, wie sie unter dem Einflusse einer höheren Temperatur vor sich geht.“ Er räth daher den Chininfabrikanten, ihre Producte und selbst die Rinden nicht den directen Sonnenstrahlen auszusetzen.

CARLES liess auf gepulverte Kalisayarinde die Sonne während des Monats August einwirken und fand, dass sie dann weniger Chinin lieferte als zuvor. BROUGHTON constatirte gleichfalls den zerstörenden Einfluss des directen Sonnenlichtes auf Rinden, welche in den Nilgherries (Ostindien) gesammelt waren.

HESSE hingegen erklärte, dass der Einfluss des Sonnenlichtes keineswegs so stark sei und die Bildung von amorphen Alkaloiden nur wenig befördere. Er liess nämlich eine wässerige, 3,72 p. c. Chinin enthaltende Lösung von Chininsulphat 73 Tage lang an der Sonne stehen, und fand nun etwas Chinicin nebst einer rothen amorphen, die Säure nicht mehr neutralisirenden Substanz. Rinden, welche eben so lange der Sonne ausgesetzt waren, lieferten ihm diese rothe Substanz nicht.

Dr. HOWARD wies nach, dass Chinicin in den Mutterlaugen von der Bereitung des Chinins vorkommt, und DE VRIJ ist der Ansicht, dass nicht nur Chinicin und Cinchonicin, sondern noch ein drittes amorphes Alkaloid in den Rinden enthalten sei.

Der Einfluss des Sonnenlichtes auf die Chinarinden und deren Basen ist, wie aus dem oben Mitgetheilten hervorgeht, eine sehr interessante Frage. Da nicht die Alkaloide an sich, sondern deren Salze davon betroffen wurden, so erhebt sich die Frage: Welchen Antheil haben daran die mit den Alkaloiden verbundenen Säuren? Ferner: Werden die Alkaloide ebenso wie ihre Salze durch das Sonnenlicht verändert?

Vf. unterwarf nun das Chinin allein einigen Versuchen und war erstaunt zu finden, wie rasch und gründlich es der Zersetzung unterliegt. 2000 Thle. Wasser lösen bei +17°C. etwas mehr als 1 Thl. Chinin auf, die Lösung ist klar, farblos, und bleibt auch so, wenn sie im zerstreuten Lichte oder im Finstern offen oder verschlossen längere Zeit aufbewahrt wird. Aber im Juli und August nur wenige Stunden der Sonne ausgesetzt, färbt sich die Flüssigkeit gelb oder bräunlich, und zwar nicht etwa von der Oberfläche aus, sondern gleichmässig durch die ganze Masse hindurch. Nach und nach entstand auch Trübung, und nach einigen Tagen setzten sich braune Flocken ab, welche nahezu so viel betrugen, als das in Arbeit genommene Chinin. Ein wenig von dem Producte blieb gelöst, denn die Flüssigkeit behielt eine bräunliche Farbe; ihr Geschmack war zwar noch bitter und erinnerte an den des Chinins, letzteres konnte aber nur noch in höchst geringer Menge vorhanden sein, denn Gerbsäure und Kaliumquecksilberjodid trübten die Flüssigkeit äusserst schwach, während sie vor dem Aussetzen an die Sonne darin starke Niederschläge hervorbrachten.

Die Umwandlung des Chinins in die braune flockige Substanz, welche man kurz als Chiniretin bezeichnen kann, erfolgt nur durch das Sonnenlicht. Wenn man Wasser durch Kochen luftfrei macht und dann mit Chinin sättigt, so bleibt das erkaltete Filtrat so lange farblos, bis man es an die Sonne stellt, und nun tritt bald Gelbfärbung ein. Allerdings nimmt in einer verschlossenen Röhre im Dunkeln die wässerige Lösung des Chinins eine rothe (nicht braune) Farbe an, wenn man sie auf auf 170°C. erhitzt, und bei 300° erscheint sie tief roth. Die Wirkung des Sonnenlichtes ist dieselbe, wenn die Chininlösung von ihrem Luftgehalte durch einen Strom von Wasserstoffgas befreit und dann die Röhre sofort verschlossen wird; die Lösung wird trotz der Abwesenheit von Sauerstoff braun. Die braune Substanz — das Chiniretin — muss daher dieselbe Zusammensetzung haben wie das Chinin; sie ist aber weder Chinin noch Chinicin, noch enthält sie eine Spur von dem einen oder anderen. Sie reagirt nicht alkalisch, ist unlöslich in Weingeist, Aether, kaltem und heissem Wasser, erweicht aber in letzterem etwas, schmilzt nicht und wird nur weit über dem Schmelzpunkte des Chinins unter deutlicher Zersetzung flüssig.

Säuren lösen das Chiniretin, ohne aber dadurch neutralisirt zu werden oder sich damit zu verbinden. Salzsäure von 1,11 nimmt viel davon auf; diese Lösung ist tief braun und wird durch Verdünnen mit Wasser nicht getrübt. Ihr sehr bitterer Geschmack erinnert an den des Chinins, ist aber zugleich etwas aromatisch. Gerbsäure fällt diese Lösung nicht, sie enthält mithin kein Alkaloid. Durch Neutralisiren mit Ammoniak entsteht Trübung, welche durch einen Ueberschuss des Alkalis nicht wieder verschwindet, mithin kein Chinicin ist.

Wohl erzeugt Kaliumquecksilberjodid (bereitet aus 1,35 Quecksilberchlorid, 5 Jodkalium und 100 Wasser) in der salzsauren Lösung des Chiniretins einen reichlichen Niederschlag, das thun aber auch andere Salze, wie z. B. Chlornatrium, Chlorammonium. Wenn man verdünnte Schwefelsäure (von 1,112 spec. Gew.) mit einem grossen Ueberschusse von Chiniretin einen bis zwei Tage lang mässig erwärmt, so erhält man nur eine gelbliche Flüssigkeit, keine so dunkle wie mit der Salzsäure. Sie fluorescirt nicht u. wird durch Chlorwasser entfärbt; Ammoniak erzeugt alsdann eine schmutzig

grüne Farbe und einen grünlichen Niederschlag. Diese Erscheinungen treten noch besser ein, wenn man das Chiniretin unmittelbar in Chlorwasser löst und dann Ammoniak zusetzt. Dieses Verhalten stimmt überein mit demjenigen des Chinins, Chinicins und Chinidins (Conchinins); aber das Chiniretin unterscheidet sich wiederum von diesen drei Alkaloiden dadurch, dass es durch Erhitzen nicht den rothen Theer (GRAHE's Reaction) giebt, welcher auftritt, wenn man Rinden, welche Chinin oder die verwandten Alkaloide enthalten, oder gewisse Salze derselben in einer Glasröhre erhitzt.

Das Chiniretin unterscheidet sich mithin in mehrfacher Beziehung bedeutend vom Chinin, seiner Muttersubstanz, dessen Zusammensetzung es mit Rücksicht auf die Bedingungen seiner Bildung theilen muss. Vf. kann noch hinzufügen, dass er sich von der Gegenwart des Stickstoffes im Chiniretin überzeugt hat. Die intensive Wirkung des Sonnenlichtes, namentlich im Sommer, verursacht die Veränderung des Chinins. Säuren begünstigen diesen Process nicht; die wässerige und die weingeistige Lösung des reinen Chinins zersetzen sich am raschesten. Trockenes Chinin verändert sich langsamer. Die übrigen Chinaalkaloide werden vom Sonnenlichte weit weniger afficirt als das Chinin, wenigstens in wässeriger Lösung; der Grund davon liegt ohne Zweifel in ihrer geringeren Löslichkeit. Interessant ist, dass die Chinasäure vom Sonnenlichte nur wenig und das Chinovin davon gar nicht alterirt wird.

Die wässerige Lösung des Morphins wird vom Sonnenlichte sehr wenig, die des Codeïns mehr, die des Strychnins kaum verändert, die des Brucins braun. Offenbar ist hierbei das Löslichkeitsverhältniss von grossem Gewichte, denn Codeïn und Brucin lösen sich reichlicher in Wasser als Morphin und Strychnin. (Pharm. Centralh. 19. 376.)

Zur Theorie der Gährungserscheinungen, von CL. BERNARD. Nach den von BERTHELOT neuerdings veröffentlichten Aufzeichnungen des verstorbenen CLAUDE BERNARD ist derselbe durch in den letzten Monaten noch von ihm angestellte Untersuchungen über die Natur des Gährungsprocesses zu Resultaten gelangt, die im Widerspruche zu den bekannten Pasteur'schen Erfahrungen stehen und hier, obwohl sie noch nicht abgeschlossen sind, ihres allgemeineren Interesses wegen auszugsweise Aufnahme finden mögen. Es lassen sich dieselben in folgende Sätze zusammenfassen. 1. Es existirt das Ferment schon vollkommen vorgebildet im Inneren der gährungsfähigen Körper und wird nicht etwa aus der umgebenden Luft, in der überhaupt kein Ferment nachzuweisen ist, eingeführt. 2. Das Ferment wird von organisirten Zellen, sobald sie eine gewisse Entwicklungsreife erlangt haben, abgeschieden; es ist löslich und wirkt nach Art der Diastase, insofern die mit ihm in Contact stehenden Substanzen im Allgemeinen in einfachere Substanzen zerfallen. 3. Zum Leben des Fermentes ist die Gegenwart von Luft erforderlich; es bedarf den von der Flüssigkeit aufgenommenen atmosphärischen Sauerstoff zu seiner Entwickelung und zur Erhaltung seiner Existenz. 4. Es hat der Sauerstoff nicht nur den Lebensprocess des Fermentes zu unterhalten, sondern bewirkt auch die Verbrennung des beim Gährungsacte erzeugten Alkohols und erzeugt dadurch die für den animalischen oder vegetabilischen Lebensprocess erforderliche Wärme. — CLAUDE BERNARD will durch seine Versuche dargethan haben, dass sich an der Luft sowohl, wie auch bei Abschluss derselben Alkohol erzeugt ohne Hefe, dass im Safte der unreifen sowohl, wie auch der faulen Trauben, obwohl er zuckerhaltig ist, nur dann Gährung entsteht, wenn Ferment zugefügt wird, und dass Alkohol in den reifenden u. faulenden Früchten durch Wirkung eines löslichen Fermentes sich bildet, wobei eine Zersetzung der Frucht, aber keine Hefenbildung, stattfindet. (C. r. 87. 128; Mon. sc. 1878. 1032; Ind.-Bl. 15. 394.)

Technische Notizen.

Continuirlich wirkender Apparat zur Scheidung von löslichen und unlöslichen, sowie von flüchtigen und nicht flüchtigen Substanzen, von G. KÜHNEMANN. (D. Pat. 764. 31. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1469.)

Verfahren zur Fabrication von Ferromangan im Hohofen, von C. STÖCKMANN. Zusatz von Kalk zur Charge, um eine Schlacke zu erzeugen, in welcher die Menge Sauerstoff von $CaO + MgO + Al_2O_3$ grösser ist als die in SiO_2, wodurch die Bildung von kiesels. Manganoxydul vermieden werden soll. (E. P. 2677. 11. Juli 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1470.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 48. **Chemisches** 27. November 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe, von Carl Zulkowsky. (Forts.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

E. Demole, *Ueberführung des Dibromäthylens in ein Keton mit 4 Atomen Kohlenstoff mittels unterbromiger Säure.* Zur Erklärung der Oxydation und Polymerisation des Dibromäthylens durch freien Sauerstoff nahm Vf. die vorübergehende Bildung eines ungesättigten Körpers C_2HBr an (in d. auf S. 643 cit. Abhandl.). Um für diese Ansicht einen Anhaltepunkt zu gewinnen, versuchte er das Verhalten der unterbromigen Säure auf Dibromäthylen, da jene die doppelte Eigenschaft besitzt, einerseits eine Quelle nascirenden Sauerstoffes zu sein und andererseits sich leicht mit ungesättigten Molekülen zu verbinden. Die Versuche haben ergeben, dass sich bei der Oxydation des Dibromäthylens wirklich jener Uebergangskörper C_2HBr, *Bromacetylen*, im status nascendi oder ein isomerer bildet. Bei niederer Temperatur polymerisirt sich dieser Körper unter Wiederaufnahme von HBr, während er bei höherer Temperatur zugleich Sauerstoff und Bromwasserstoff aufnimmt und in Bromacetylbromid übergeht. In Gegenwart von BrOH verdoppelt sich sein Molekül, sättigt sich mit HBr und Br und bildet so den *secundären Hexabrombutylalkohol*, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen:

1. $2(C_2HBr) + BrOH = CBr_2—CHOH—CH—CBr$;
2. $CBr_2—CHOH—CH—CBr + HBr + Br_2 = CBr_2—CHOH—CH_2—CBr_2$.

Die Gruppe CH.OH kann wahrscheinlich nicht als solche in der Nähe von so vielen Bromatomen existiren und wandelt sich in die Gruppe C=O um, wodurch Hexabromäthylmethylketon entsteht. Die Leichtigkeit, mit der sich dieser Uebergangskörper polymerisirt und oxydirt ist bemerkenswerth. Freier Sauerstoff bildet damit den Typus Aldehyd, nascirender Sauerstoff und BrOH den Typus Keton unter Verdoppelung seines Moleküles. Vielleicht wird es gelingen zum Typus Aethylenoxyd unter veränderten Bedingungen, was übrigens diese Untersuchungen bezwecken, zu gelangen. (Ber. Chem. Ges. 11. 1710.)

W. Staedel, Ueber *Halogensubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens.* Vf. berichtet über die folgenden beiden Arbeiten von **E. Hahn** und **Jul. Densel: E. Hahn**, Ueber den *Hexachlorkohlenstoff*, welcher durch Einleiten von Chlor in Aethylchlorid erhalten wird. Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmungen. — **Jul. Densel**, Ueber *Chlorbrom- u. Bromsubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens.* 1. Durch *Bromiren von Chloräthyl* erhalten: α-Chlorbromäthan, $H_2C—CHBrCl$, α-Chlordibromäthan, $H_2C—CBr_2Cl$, β-Chlordibromäthan, $H_2BrC—CHBrCl$, α-Chlordibromäthan, $H_2BrC—CBr_2Cl$, α-Chlortetrabromäthan, $HBr_2C—CBr_2Cl$; 2. Durch *Bromiren von Aethylidenchlorid* erhalten: α-Dichlorbromäthan, $H_2C—CBrCl_2$, α-Dichlordibromäthan, $H_2BrC—CBrCl_2$, α-Dichlortribromäthan, $HBr_2C—CBrCl_2$; 3. *Aus den neither beschriebenen Aethanen* dargestellt: α-Chlorbromäthylen, $H_2C=CBrCl$, α-Chlordibromäthylen, $HBrC=CBrCl$, α-Dichlorbromäthylen, $HBrC=CCl_2$, α-Dichlordibromäthylen, $Br_2C=CCl_2$; 4. Durch *Bromiren von Bromäthyl*, zwischen 38 und 39° siedend, erhalten: α-Dibromäthan, $C_2H_2—CHBr_2$, α-Tribromäthan (?), $H_2C—CBr_3$. (Ber. Chem. Ges. 11. 1735.)

R. Schmitt und **O. Mittenzwey**, Ueber die *Einwirkung der Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan*. Durch Einwirkung von absolutem Alkohol bei höherer Temperatur auf die Diazokörper werden aus diesen die beiden Stickstoffatome eliminirt u. durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, welche dem Alkohol entzogen werden, so dass dieser bei der Umsetzung in Aldehyd übergeführt wird. Diese bekannte Reaction veranlasste die Vff. festzustellen, ob die Diazokörper in analoger Weise auch den Thioalkohol, das Aethylmercaptan, in den Thioaldehyd umwandeln, und wenn dieses der Fall, ob bei dieser Umsetzung der bis jetzt noch nicht dargestellte einfache Thioaldehyd oder der Thioparaldehyd sich bilden würde. Als Diazokörper wurde Diazosalicylsäure gewählt, welche man auf reines Mercaptan bei 170° in geschlossenen Röhren wirken liess. Beim Oeffnen der Röhren entwich Stickstoff und beim Destilliren des Röhreninhaltes erhielt man ein Oel und im Rückstande Salicylsäure. Das Oel erwies sich bei näherer Untersuchung als das von Zeise entdeckte Zweifach-Schwefeläthyl. Das Mercaptan setzt sich daher mit den Diazoverbindungen bei höherer Temperatur und unter starkem Drucke in der Weise um, dass die 2 Stickstoffatome in dem Diazokörper eliminirt und durch 2 Wasserstoffatome ersetzt werden, die aber nicht von einem, sondern von zwei Molekülen Mercaptan geliefert werden, so dass dieses nicht, wie erwartet wurde, in Thioaldehyd, sondern in Aethyldisulphid übergeführt wird:

$$C_6\begin{cases} H_3 \\ CO.OH \\ O \\ N{=}N \end{cases} + 2\,C_2H_5.SH = C_6\begin{cases} H_4 \\ CO.OH \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix}\!> + N_2.$$

Die Vf. beabsichtigen nun weiter, Aethyldisulphid auf Diazosalicylsäure wirken zu lassen, denn sie halten es nicht für unwahrscheinlich, dass auch hier eine Einwirkung stattfindet, in der Weise, dass zwei Wasserstoffatome aus dem Aethyldisulphidmolekül austreten und die beiden Stickstoffatome der Diazosalicylsäure ersetzen. Das Aethyldisulphid müsste sich aber dann in zwei Moleküle Thioaldehyd auflösen:

$$C_6\begin{cases} H_3 \\ CO.OH \\ O \\ N{=}N \end{cases} + \begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix}\!> = C_6\begin{cases} H_4 \\ CO.OH \\ OH \end{cases} + 2C_2H_4S + N_2.$$

(J. prakt. Chem. [2] **18**. 192.)

W. Heintz, Das *Vanillodiacetonamin*. Die Beobachtung, dass sowohl Acet- wie Benzaldehyd das saure oxalsaure Diacetonamin bei anhaltendem Kochen in alkoholischer Lösung in die neutralen oxalsauren Verbindungen des aldehydirten Diacetonamins umwandeln, hat den Vf. veranlasst, das Verhalten noch anderer Aldehyde zu der kochenden alkoholischen Lösung des sauren oxalsauren Diacetonamins zu studiren. Dabei gab der Salicylaldehyd ein negatives Resultat, dagegen führten die Versuche mit Vanillin zu der erwarteten Verbindung. Kocht man gleiche Theile Vanillin und saures oxalsaures Diacetonamin mit 10 Thln. Alkohol mehrere Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich ein feines weisses Pulver aus, welches sich allmälig vermehrt. Gewöhnlich beginnt die Flüssigkeit bald heftig zu stossen, dann wird es zweckmässig, die kochende alkoholische Lösung von dem Niederschlage abzusaugen, letzteren mit wenig Alkohol zu waschen und die Flüssigkeit nun noch länger am Rückflusskühler zu kochen. Wenn endlich durch längeres Kochen der klar filtrirten Alkohollösung, selbst wenn man dabei ca. $^2/_3$ des Alkohols abdestillirt, kein Niederschlag mehr entsteht, ist die Einwirkung als beendet anzusehen. Das durch Absaugen von der kochenden alkoholischen Lösung getrennte weisse Pulver besteht im Wesentlichen aus dem neutralen oxalsauren Salze der neuen Base, welche Vf. *Vanillodiacetonamin* nennt, enthält aber auch etwas oxalsaures Ammoniak. Die davon getrennte Flüssigkeit kann man zur Gewinnung von noch mehr desselben Salzes benutzen. Zu dem Ende muss das unverändert gebliebene Vanillin entfernt werden. Das geschieht durch Abdestilliren des Alkohols u. Ausschütteln mit Aether. Allein in die Aetherlösung geht auch etwas Vanillodiacetamin über, ohne Zweifel in Verbindung mit Aetheroxalsäure, während die davon mittels Scheidetrichter zu trennende wässerige Lösung die grössere Masse der Basis enthält. Aus jener Aetherlösung kann sie dadurch abgeschieden werden, dass der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers mit Wasser unter Zusatz von etwas Oxalsäure anhaltend gekocht wird. Durch Ausschütteln mit Aether wird das Vanillin und noch eine andere durch Basen sich ausserordentlich schön roth färbende Substanz entfernt. Die wässerige Lösung setzt, wenn sie mit Aetzkalk genau neutralisirt, filtrirt und verdunstet wird, das oxalsaure Vanillodiacetonamin durch einen gelbroth färbenden Stoff verunreinigt ab. Letzterer kann durch kochenden Alkohol zumeist entfernt werden. — Die mit Aether ausgeschüttelte wässerige Lösung, in der wie oben erwähnt, noch reichliche Menge der neuen Base enthalten sind, wird mit Wasser verdünnt und unter Zusatz von Oxalsäure anhaltend gekocht. Was dabei ungelöst bleibt und nach dem Erkalten durch Filtration getrennt werden kann, enthält noch etwas Vanillin und ebenso von dem durch Alkalien sich röthenden Körper. Verdunstet

man die filtrirte wässerige Lösung, nachdem man sie mit Aetzkalk fast neutralisirt u. darauf filtrirt hat, so bleibt ein Rückstand, der mit Alkohol extrahirt eine rothe Lösung und eine weisse feste, nicht krystallinisch erscheinende Substanz liefert. Letztere ist fast reines oxalsaures Vanillodiacetonamin. Das oxalsaure Vanillodiacetonamin, welches unmittelbar durch Kochen von Vanillin mit einer alkoholischen Lösung von saurem oxalsauren Diacetonamin entstanden ist; bedarf noch der Reinigung. Es ist mit oxalsaurem Ammoniak gemengt. Dieses kann dadurch getrennt werden, dass man den gesammten Niederschlag mit wenig Wasser kocht. Das oxalsaure Ammoniak ist in kochendem Wasser viel leichter löslich als das Vanillodiacetonaminsalz. Durch rasches Absaugen der heissen Lösung und Wiederholung dieser Operation gelingt es, das oxalsaure Vanillodiacetonamin vollkommen rein zu erhalten. Zur Analyse hat Vf. theils das so gereinigte Salz verwendet, theils eine Probe eines solchen, welches beim langsamen Verdunsten der in der Kochhitze bereiteten wässerigen Lösung im Wasserbade gewonnen war. Es scheidet sich hierbei in krystallinischen, gelblich gefärbten Krusten aus, welche von der noch heissen Flüssigkeit getrennt, mit heissem Wasser gewaschen und abgepresst werden müssen. Trotz des verschiedenen Aussehens beider differirt ihre Zusammensetzung nicht. Aus dem oxalsauren Salze wurde durch Behandlung mit Kalk oder kohlensaurem Natron die freie Base dargestellt. Dieselbe konnte indess nur in Form eines amorphen Rückstandes erhalten werden, so dass eine Analyse nicht rathsam erschien. Die Analysen der Salze bieten aber genug Garantien dafür, dass sie der Formel $C_{14}H_{19}NO_3$ gemäss zusammengesetzt sein muss. Vf. stellte dar das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure Vanillodiacetonamin, sowie das oxalsaure Vanillodiacetonaminplatinchlorid. Die Analysen der Salze stimmten alle gut überein; sie beweisen, dass die Base einsäurig ist und die Gleichung $C_6H_{13}NO + C_8H_6O_3 = H_2O + C_{14}H_{19}NO_3$, durch welche seine Bildung verdeutlicht werden kann, ist vollkommen analog derjenigen, welche die Entstehung des Aldehydo- u. Benzaldehydodiacetonamins illustrirt. Die Structur aber dieser drei Körper ist ebensowenig vollkommen klar, wie die des Triacetonamins. Es ist nur wahrscheinlich, dass alle vier genannten Körper analog constituirt sind. (Ann. Chem **194**. 53.)

R. Schmitt, Ueber eine *Darstellungsmethode des Azobenzols aus Anilin*. Anilin wird mit dem 4fachen Volum Chloroform verdünnt und mit Chlorkalk versetzt. Am besten nimmt man die Einwirkung in einer kupfernen Retorte mit vorgelegtem Kühler vor. Die Chlorkalkmenge muss so gewählt werden, dass auf 4 Atome wirksames Chlor 2 Mol. Anilin kommen. Der Chlorkalk wird mit der Hälfte des Chloroforms zu einem dünnen Brei angerührt und dieser dann in der Retorte mit dem Anilin durch Umschütteln gemischt. Die Verdünnung mit Chloroform ist absolut nothwendig, weil bei directer Einwirkung eine solche Erhitzung der Masse eintritt, dass das Anilin sich entzündet und die Reaction unter Explosion vor sich geht. Sofort nach dem Mischen der Masse wird die Retorte mit dem Kühler verbunden und nach kurzer Zeit erhitzt sich die Mischung bis zum Siedepunkte des Chloroforms, welches überdestillirt. Aus dem Rückstande wird das Azobenzol erhalten, indem man denselben mit Wasser übergiesst und unter öfterer Ergänzung desselben zum Sieden erhitzt, wobei das Azobenzol mit den Wasserdämpfen übergeht und sich im Kühler festsetzt. (J. prakt. Chem. [2] **18**. 195.)

E. v. Gerichten, Ueber *β-Chlorcymol aus Thymol*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1719.)

R. Schmitt und **R. Möhlau**, Ueber *Azoxy-, Azo- und Hydrazophenetole*. Wird Paranitrophenetol in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam versetzt, so krystallisirt aus dem Producte beim Erkalten das *Parazophenetol* theilweise aus; die Abscheidung erfolgt aber vollständig bei hinreichendem Zusatz von Wasser. Das völlig gereinigte Präparat krystallisirt in prachtvollen goldgelben Blättern, ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Aether und Chloroform sehr leicht löslich; Schmelzp. 160°. Die Vff. bemühten sich vergeblich, das Paranitrophenetol blos bis zur Bildung des Azoxyphenetols zu reduciren; ebensowenig ist es gelungen das Parazophenetol in das Parahydrazophenetol überzuführen. Orthonitrophenetol dagegen gab unter gleichen Umständen immer ein Gemenge von Azoxy- und Azophenetol, welche beide durch kalte concentrirte Salzsäure getrennt werden konnten; in dieser löst sich das Azophenetol mit tiefrother Farbe auf, während das Azoxyphenetol unlöslich ist. Das so erhaltene Orthoazophenetol löst sich schwer in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Alkohol und Aether. In Wasser ist es unlöslich. Es krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 102° schmelzen und bei 83° wieder erstarren. Die Formel ist $C_6H_4(O.C_2H_5)N{<}\overset{O}{}{>}N(O.C_2H_5)H_4C_6$. Das Orthoazophenetol wird aus der Lösung in Salzsäure leicht durch Wasser ausgefällt u. durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Dasselbe ist viel leichter in kaltem und heissem Alkohol und Aether löslich als das Azoxyphenetol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in prachtvollen langen granatrothen Prismen. Es ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 131° u. fängt bei 240° an zu sieden. Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wurde es in das Orthohydrazophenetol, $C_6H_4(OC_2H_5)NH—NH(OC_2H_5)H_4C_6$, übergeführt. Sehr bemer-

kenswerth ist das Verhalten des letzteren gegen Säuren, speciell gegen Salzsäure. Uebergiesst man dasselbe mit concentrirter Salzsäure, so löst es sich sofort unter starker Erwärmung auf, die Lösung erstarrt aber momentan wieder zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das so gebildete salzsaure Salz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser und aus dieser Lösung wird die Base durch Alkalien gefällt. Dieselbe ist sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, unterscheidet sich aber wesentlich von dem Hydrazophenetol. — Es ist den Vff. nicht zweifelhaft, dass ganz so, wie das Hydrazobenzol durch Salzsäure in Benzidin umgelagert wird, auch das Orthohydrazophenetol unter dem Einflusse dieser Säure in eine Base übergeführt wird, die sie vorerst mit dem Namen *Orthodiamidodiphenetol* bezeichnen. (J. prakt. Chem. [2] **18**, 198.)

S. Gabriel u. **A. Michael**, Ueber die *Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride*. 5. Mitth. (vergl. S. 534.) III. *Derivate der Phtalylpropionsäure*. Dieselbe giebt mit conc. Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser einen Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_3$ und mit Natriumamalgam eine einbasische Säure, $C_{11}H_{10}O_4$, wahrscheinlich ein inneres Anhydrid der *Benzhydrylpropioncarbonsäure*. — IV. *Derivate des Benzylidenphtalyls*. Es ist bereits früher erwähnt worden, dass Desoxybenzoincarbonsäure durch Einwirkung von Ammoniak allmälig in eine stickstoffhaltige Verbindung übergeht. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}NO$. Seine Bildung verläuft gewiss in zwei Stadien, welche durch folgende Gleichungen

$$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}C(NH).CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}C(NH).CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}C - CH_2.C_6H_5\\ \\CO\end{cases}\!\!>N$$

verständlich werden. Die neue Verbindung ist demnach als das glykolimidartige Anhydrid der Imidodesoxybenzoincarbonsäure aufzufassen, und die Entstehung eines derartigen Körpers in der Kälte würde sich aus der merkwürdigen Condensationsfähigkeit der aromatischen Orthoverbindungen erklären lassen. — V. *Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure*. Hierbei wurde ein in hellgelben, bei 96° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper von der Formel $C_{11}H_{10}O_3$ erhalten, welche sich in $C_6H_5 = (CO)_2 = CO = (CH_2)_2$ oder $C_6H_4 = (CO)_2 = CH.CH_2—CH_2$ auflöst. Aus früher auseinandergesetzten Gründen geben die Vff. der ersteren Formel den Vorzug. Die Bildung des Körpers erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_6H_4(CO) = O + (CH_2)_2 = CH.COOH = H_2O + CO_2 + C_6H_4 = (CO)_2 = CO = (CH_2)_2.$$

(Ber. Chem. Ges. **11**, 1679.)

P. Gries, Ueber einige *neue Benzoësäurederivate*: ε-Nitramidobenzoësäure und deren Bariumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)CO_2]_2Ba + 3H_2O$; ε-Oxynitrobenzoësäure und Bariumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba + 4H_2O$; α-Diamidobenzoësäure durch Reduction der ε-Nitramidobenzoësäure; α-Oxynitrobenzoësäure u. γ-Oxynitrobenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **11**, 1729.)

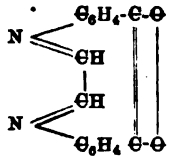
O. Klein, Ueber die *Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid*. Forts. von S. 436. Vf. hat weiter das Verhalten des *Dimethylanilins* zu Quecksilberchlorid untersucht. Hierbei wurden zwei Verbindungen erhalten, ein Dimethylanilinchlorhydrat-Quecksilberchlorid, $HgCl_2.2C_6H_5N(CH_3)_2HCl$, und eine basische Verbindung von Quecksilberoxychlorid mit Dimethylanilin, $Hg_3OCl_2[NC_6H_3(CH_3)_2]_2$. (Ber. Chem. Ges. **11**, 1743.)

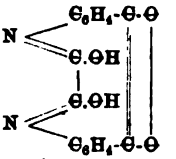
W. Staedel und **Kleinschmidt**, Ueber das *Isoindol*. Staedel hat in einer früheren Mittheilung (S. 5) über das Isoindol angegeben, dass dasselbe mit verschiedenen Farben erhalten worden sei und diesen Umstand auf Verunreinigungen zurückgeführt. Neuerlich hat sich ergeben, dass diese Vermuthung nicht richtig war, sondern dass alle diese beobachteten Färbungen idiochromatische waren. Das Isoindol bietet einen der interessantesten Fälle von Pleochroismus dar und es ist den Vffn. gelungen, einige wohlausgebildete Krystalle davon zu erhalten, von denen einer besonders schön die verschiedenen Färbungen zeigt. Die Vff. gehen näher auf das optische Verhalten ein. (Ber. Chem. Ges. **11**, 1744.)

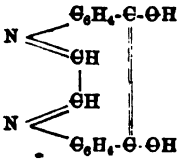
W. Staedel und **E. Sauer**, Ueber *Dinitrobenzophenon und Dioxybenzophenon*. (Ber. Chem. Ges. **11**, 1747.)

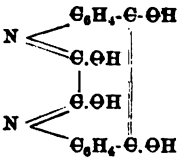
H. v. Perger, Ueber einige *Derivate des Anthrachinons*. (Journ. prak. Chem. [2] **18**, 116.)

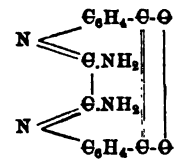
E. v. Sommaruga, Ueber die *Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin*. 2. Abhandlung. Indem wir auf die kurze Notiz (S. 502), welche den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit giebt, verweisen, stellen wir schliesslich die Structurformeln für den Indigo, das Isatin und die Derivate des letzteren zusammen, welche Vf. für die wahrscheinlichen hält.

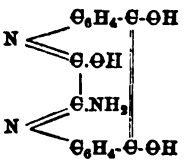

Indigo

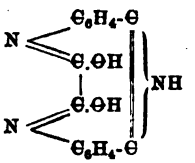

Isatin

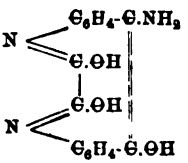

Indigweiss

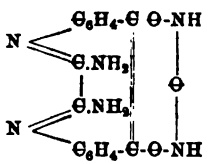

Isatyd.

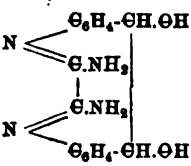

Diamidoisatin

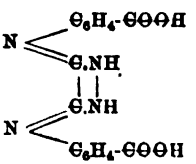

Dihydromonamidoisatin


Imidoisatin


Oxyamidohydroisatin


Oxydiimidodiamidoisatin


Diamidohydrindins.


Diimidohydrindincarbonsäure.

Diese Formeln, die alle Zersetzungen des Indigos, Isatins und dessen Derivate auf sehr einfache Weise erklären, bringen diese Körper in eine gewisse Beziehung zu dem Stilben, resp. dem daraus erhaltenen Amidototuylen Märcker's und Vf. wird, von diesem Körper ausgehend, durch Behandlung mit Aethylenbromid eine Synthese der Indigokörper mit sechszehn Kohlenstoffatomen versuchen. (Ann. Chem. 194. 85.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Rud. Andreasch, Ueber die *Zusammensetzung der Asche der Gartennelke und der Gartenrose.*

1. *Die Asche der Gartennelke.*

	I. Wurzeln	II. Stengel	III. Blätter	IV. Blüthen
K_2O	23,33	23,00	35,51	49,41
Na_2O	0,85	—	—	—
CaO	45,26	45,16	27,69	5,85
MgO	4,43	5,48	8,27	3,68
Fe_2O_3	3,83	7,95	6,42	7,19
Mn_3O_4	—	—	—	deutl. Spuren
Al_2O_3	2,56	Spuren	—	—
P_2O_5	11,22	10,25	10,94	14,84
SO_3	2,59	6,46	4,59	4,04
SiO_2	5,34	0,61	3,71	4,25
NaCl	0,59	0,44	0,71	2,35
KCl	—	0,65	2,16	8,39
Asche	100,00	100,00	100,00	100,00
Aschengehalt	5,64	5,26	4,44	5,59

Vergleicht man die vorstehenden Resultate, so lässt sich etwa Folgendes sagen: Die Menge des Kaliumoxydes nimmt, während sie in Stengeln und Wurzeln gleich ist, in den Blättern und noch mehr in den Blüthen zu, so dass sie in den letzteren nahezu die Hälfte der Gesammtasche ausmacht (49,41 p. c.). Auch die Phosphorsäure- und Chlormengen zeigen eine ähnliche Zunahme. In dem Verhältnisse, wie der Gehalt an Kali zunimmt, sinkt jener des Kalks, wie übrigens vorauszusehen ist, herab, während die übrigen Bestandtheile geringere Schwankungen zeigen. Während man sonst fast überall als Regel findet, dass der Aschengehalt in den jüngeren Organen ein relativ höherer ist als in den älteren, trifft

dies hier nicht zu, denn Wurzeln und Stengel zeigen eine höhere Aschenmenge. Jedenfalls liegt der Grund darin, dass diese Organe zur Zeit des beginnenden Austreibens gesammelt wurden, zur Zeit also, wo ihr Aschengehalt das Maximum erreicht hatte.

2. *Die Asche der Gartenrose.*

	I. Wurzeln	II. Stengel	III. Blätter	IV. Blüthen
K_2O	13,45	14,25	33,13	47,41
Na_2O	4,01	0,15	0,69	1,95
CaO	40,88	51,50	31,29	13,25
MgO	7,15	7,62	9,23	5,34
Fe_2O_3	2,86	4,23	2,49	0,97
Mn_3O_4	—	—	Spuren	deutl. Spuren
Al_2O_3	Spuren	—	—	—
P_2O_5	29,14	10,62	11,68	25,46
SO_3	1,95	2,22	4,31	3,17
SiO_2	0,21	4,85	5,71	1.52
NaCl	0,35	4,56	1,47	0,93
KCl	—	—	—	—
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Aschengehalt	2,04	2,31	9,43	6,27

Ueberblickt man die vorstehenden Zahlen, so sieht man, dass die Menge des Kalis in dem Verhältnisse zunimmt, wie das Alter des Organes herabsinkt, dass also dieselbe in der Blüthe ihr Maximum erreicht. Ein reichlicher Frucht-, resp. Blüthenansatz setzt also bei der Rose wie bei der Nelke einen reichlichen Kaligehalt des Bodens voraus. Kalk ist am reichlichsten in der Stengelasche. Blüthen und Wurzeln erweisen sich sehr reich an Phosphorsäure; wenn man mit Liebig annimmt, dass der Phosphorsäuregehalt der Asche mit den Proteïnsubstanzen der Pflanzen in innigem Verhältnisse steht, so lässt sich der interessante Schluss ziehen, dass diese Organe verhältnissmässig reich an Eiweisskörpern seien. (J. prakt. Chem. [2] 18. 204.)

A. Christiani, Ueber das *Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper.* Hühner können bei Fleischfütterung Phenolschwefelsäure erzeugen; sie können also wie die Säuger das Gift in Form der ungiftigen Phenolschwefelsäure ausscheiden. Sie besitzen ferner wie die Säuger die Fähigkeit, Indol in Indican überzuführen. Analog geht Benzol in Phenolschwefelsäure über. — Frösche absorbiren das Phenol durch die Haut und können ohne besondere locale Wirkungen durch den Aufenthalt in Phenolwasser vergiftet werden. Die Erscheinungen bei Vergiftung der Frösche durch die Haut hängen bei gleicher absoluter Menge des Phenols von der Concentration ab, in welcher das Gift verabreicht wird. 20 ccm einer Phenollösung (1:1000) tödten einen damit in Berührung gebrachten Frosch innerhalb der ersten 24 Stunden so, dass die einzelnen Phasen der Vergiftung noch deutlich erkennbar bleiben, was bei Anwendung grösserer Mengen dieser Lösung oder bei conc. Lösungen (1:100) nicht mehr der Fall ist. Die letale subcutane Dosis für den Durchschnittsfrosch ist 12 mg in einprocentischer Lösung. Hieran knüpft Vf. Mittheilungen über die toxischen Wirkungen des Indols im Vergleiche mit denen des Phenols, über die fermentwidrige Wirkung des Indols und über die Form, in welcher das Phenol und Indol vom Frosche ausgeschieden werden. (Ztschr. f. physiol. Chem. 2. 273.)

7. Analytische Chemie.

Th. Morawski und **Joh. Stingl**, Ueber eine *maassanalytische Bestimmung des Mangans.* Dieselbe beruht auf der von den Vff. beobachteten Thatsache, dass Manganchlorür und Kaliumpermanganat nach constanten Verhältnissen auf einander einwirken, indem 1 Mol. Kaliumpermanganat, ($K_4Mn_4O_{16}$), 6 Mol. Manganchlorür zu Mangansuperoxyd oxydirt, welches sich in wasserhaltigem Zustande in der Flüssigkeit ausscheidet:

$$3K_4Mn_4O_{16} + 18MnCl_2 + 32H_2O = 12KCl + 24HCl + Mn_3H_4O_8.$$

Man titrirt, indem man zur Manganchlorürlösung so lange Chamäleonlösung einträufeln lässt, bis sich am Rande der Flüssigkeit eine schwach rosenrothe Färbung dauernd erhält; am besten führt man den Versuch in einer Porcellanschale aus. Da nach dem Reactionsschema 1 Mol. Permanganat 6 Atomen Mangan und dieselbe Menge Permanganat 20 Atomen Eisen als Oxydul entspricht, so kann man aus der Titrirung des Chamäleons mit Eisen den Wirkungswerth des Chamäleons für Mangan ableiten; 10 Atome Eisen entsprechen 3 Atomen Mangan. (J. pr. Chem. [2] 18. 96.)

A. Gavalovski, Ueber die *quantitative Analyse von Producten der Blutlaugenfabrication*. Unter den verschiedenen, zur Ermittelung des Ferrocyankaliumgehaltes im Blutlaugensalze des Handels in Vorschlag gebrachten Methoden dürfte die gewichts-analytische Bestimmung nach H. Rose und das volumetrische Verfahren von de Haen den meisten Anklang gefunden haben. Beide in verschiedenen analytisch-chemischen Werken ausführlich beschrieben, führen auch nach des Vfs. eigener Erfahrung zu sehr guten Resultaten; die erstere beruht auf der Bestimmung des nach dem Verbrennen der Ferrocyankaliumverbindungen zurückbleibenden Eisenoxydes, die zweite ist eine unter Verwendung von Chamäleon ausgeführte oxydimetrische Analyse. Auch die Erlenmeyer'sche Modification der de Haën'-Methode empfiehlt sich, namentlich bei Gegenwart von Rhodanverbindungen u. Sulphiden; während das Bohlig'sche, auf Tüpfelproben beruhende Verfahren etwas umständlich ist nnd bei Ungeübten leicht zu überstürzten Analysen und Zeitverlust führt.

Wo es sich um die Untersuchung reiner, wenigstens sulphid- und rhodanidfreier Salze handelt, wird die de Haën'sche Methode die für die Praxis empfehlenswertheste wohl bleiben, da sie wenig Hülfsmittel, wenn auch immerhin ein etwas geübtes Auge erfordert; für möglichst grosse Genauigkeit aber dürfte das Rose'schen Verfahren das bis jetzt beste sein. Nach der ersteren wird die klare Lösung des Salzes verdampft, mit Schwefelsäure geglüht, der mit weingeistiger Lösung von Ammonnitrat durchfeuchtete Rückstand wird nochmals geglüht, dann in Salzsäure gelöst, das Eisen durch Ammon gefällt, ausgewaschen und geglüht; der Rückstand, nach Abzug der Filterasche mit 5,28 multiplicirt, ergiebt den Gehalt der gewogenen Menge Probesalz an Kaliumeisencyanür. (Beleg. 5 g chemisch reines Salz, in vorstehender Weise behandelt, geben 0,96 g Eisenoxyd, woraus sich 0,96 . 5,28 = 5,05 g ergeben. Abgewogen waren genau 5 g.) Schwefelkalium, Rhodankalium und schwefelsaures Kali beeinträchtigen die Richtigkeit der Resultate in keiner Art. Als Gegenversuch kann die Elementaranalyse nach Varrentrapp und Will ausgeführt werden. Da bei dieser der Stickstoffgehalt bei Gegenwart von Rhodansalzen zu hoch ausfallen würde, so erschöpft man das Salz zur Entfernung der letzteren vor der Verbrennung siedendem Alkohol. (Beleg. 1 g reines Salz, mit Natronkalk verbrannt, ergiebt 0,1883 g Stickstoff, während die Rechnung 0,1983 g erfordert, entsprechend einem Blutlaugengehalte von 0,9493 g. Der Gedanke lag nahe, dass das von chemischen Verunreinigungen sonst freie Salz, etwas mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalte. 5 g feingerieben in einem flachen Urglase 24 Stunden im Exsiccator aufbewahrt, zeigten einen Gewichtsverlust von 0,2498 g, auf 1 g also von 0,04996 g Wasser. Rechnet man hierzu die gefundenen 0,9493 g Ferrocyankalium, so erhält man 0,98926 g, während 1 g zur Analyse verwendet wurde. Die Verbrennung erfolgt sehr ruhig, nur darf man nicht mehr als 20 bis 25 ccm Normalsäure vorlegen. Dieses Verfahren dürfte wohl das genaueste und zuverlässigste sein, in der Fabrik aber nur in den seltensten Fällen zur Ausführung kommen; hier ist vielmehr die Rose'sche Methode am Platze. (Chemiker-Ztg. **2**. 293.)

Th. Morawski und **Joh. Stingl**, Zur *Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsmethode*. Eine Modification des von Bunsen zur Absorption des durch das Chlor abgeschiedenen Jods benutzten Apparates, wodurch das Zurücksteigen der Jodkaliumflüssigkeit in das Chlorentwicklungskölbchen vermieden werden soll. (J. pr. Chem. [2] **18**. 101.)

F. Beilstein, Ueber die *Scheidung des Zinks vom Nickel*. Bei Gegenwart von Citronensäure (und citronensauren Salzen) wird das Zink völlig durch Schwefelwasserstoff gefällt während alles Nickel in Lösung bleibt. Man versetzt die genügend verdünnte Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und säuert dann mit reiner Citronensäure an. In die völlig erkaltete Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Das gefällte Schwefelzink bleibt 24 Stunden lang kalt stehen und wird dann als solches gewogen. Das Filtrat verdampft man auf ein kleines Volumen und fällt, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, das Nickel elektrolytisch aus. Dieser letzteren Bestimmung wegen hat man darauf zu sehen, eine salpetersaure Lösung der Metalle zu bekommen, da bekanntlich Salmiak der elektrolytischen Fällung des Nickels hinderlich ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1715.)

E. W. Davy, Ein *neues Reagens auf Carbolsäure*. Vf empfiehlt als solches die *Schwefelmolybdänsäure*, welche durch Auflösen von 1 Thl. Molybdänsäure in 10 oder selbst in 100 Thln. conc. Schwefelsäure bereitet wird. Von diesem Reagens setzt man zu 1 oder 2 Tropfen der zu prüfendenden, in einer Porcellanschale befindlichen Flüssigkeit 3—4 Tropfen. Es entsteht dann bei Gegenwart von Carbolsäure sofort eine hellgelbe oder gelbbraune Färbung, welche durch eine kastanienbraune oder rothbraune alsbald in eine schöne purpurne übergeht, die man unter Mitwirkung sehr gelinder Wärme noch beschleunigen kann, und die sich ziemlich lange erhält. Hat man unverdünnte Carbolsäure vor sich, so entsteht eine dunkel olivengrüne, rasch dunkelblau werdende, aber keine purpurrothe Färbung. Kommt dasselbe Reagens mit Holztheerkreosot zusammen, so entsteht eine braune oder rothbraune Farbe, welche beim Stehen oder schwachen Erwärmen heller, nämlich gelblichbraun wird. Im Kreosot kann man selbst kleine Mengen von Carbolsäure erkennen, wenn man 5—10 Tropfen desselben in $^1/_2$ Unze Wasser löst und diese Lösung der Destillation

unterwirft. Die erste Portion des Destillates giebt die Kreosotreaction, die folgenden aber die Carbolsäurereaction. Auf diese Weise kann man noch 1 p. c. Carbolsäure im Kreosot nachweisen. Ebenso lässt sich auch eine Verfälschung des Nelkenöls mit Carbolsäure entdecken. (Chem. N. 38. 195; Ztschr. d. östr. Apoth.-V. 1878. 434.)

W. Weber, *Nachweis von Indican im Harn.* Hierzu bediente man sich seither gewöhnlich der Methode von Heller, welche darin besteht, dass man 3—4 ccm stark rauchender Salzsäure mit 20—40 Tropfen des zu prüfenden Harns mischt und unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zum Kochen erhitzt. Es tritt bei einigem Gehalte an Indican eine rothviolette bis blaue Färbung ein, die, wie bekannt, von den Producten Indirubin u. Indigoblau herrührt, welche in Folge der durch die Säure bewirkten Spaltung des Indicans entstehen. Ausser diesen entstehen aber, aus dem Indican sowohl, als auch aus anderen im Harn enthaltenen Körpern, noch andere dunkle Farbstoffe, welche besonders bei einer geringeren Menge Indican im Stande sind, oben genannte rothviolette bis blaue Farbe undeutlich zu machen und sogar ganz zu verdecken. Um in diesem Falle das Indican zu entdecken, war es nöthig, den Harn nach Schunk (J. pr. Chem. 75. 378) zuerst mit Bleiessig auszufällen, das Filtrat im Ueberschusse mit Ammon zu versetzen, wobei Indican in Verbindung mit Blei gefällt wurde. Der gewaschene Niederschlag musste nun mit Schwefel oder Salzsäure zersetzt und filtrirt werden, wobei sich, wenn viel indigobildender Stoff zugegen war, der Niederschlag mit blauer Farbe überzog und ebenso das braune Filtrat sich mit einem blauen Häutchen bedeckte; war wenig zugegen, so soll sich nach 24—48 Stunden auf dem Filter ein blaues Häutchen bilden. Diese Methode des Nachweises ist sehr umständlich und sehr zeitraubend und bedarf zum Nachweise des Indicans im gesunden Harn einer grösseren Menge desselben. Vf. bedient sich, um Indican im Harn nachzuweisen, selbst wenn der Harn auch sehr kleine Mengen enthält, wie dies bei normalem hellgelb gefärbten Harn eines gesunden Menschen der Fall ist, einer Methode, welche sehr leicht und schnell auszuführen ist und nur eine kleine Menge Harn erfordert. Hiernach werden in einem 80 ccm fassenden Reagircylinder 30 ccm Harn mit ebensoviel conc. rauchender Salzsäure gemischt, die Mischung über der Lampe erwärmt (nicht zum Kochen erhitzt). 1—2 Tropfen verdünnte Salpetersäure erhöhen die Empfindlichkeit. Die Farbe der Mischung wird hierbei immer dunkler und ist, wenn sie erhitzt ist, braun zu nennen; bei mehr Indican aber ist ein deutlicher rother Stich zu bemerken. Um nun das Indirubin und Indigoblau bemerkbar zu machen, giebt man, nachdem die Mischung durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt ist, eine etwa 2—3 cm hohe Schichte Aether darauf, bedeckt die Oeffnung des Cylinders mit einem Stückchen Papier und dem Daumen und schüttelt tüchtig um. Nachdem sich der Aether wieder von der wässerigen Flüssigkeit getrennt hat, ist derselbe mit einem deutlichen blauen Schaume bedeckt, dessen Farbe bei den kleinsten Mengen Indigoblau dann noch zu erkennen ist, wenn man durch den Schaum, nahe vor das Auge gehalten, nach einer weissen hellen Wand sieht. Der Aether selbst unter dem Schaume ist schön rosen- bis carminroth oder violet gefärbt, während jetzt die darunter stehende wässerige Flüssigkeit eine hellere nur noch rein braune Farbe zeigt. Hierbei ist noch bemerken, dass die Beobachtung des blauen Schaumes einige Minuten erfordert; sollte aber während dieser Zeit die Reaction nicht deutlich hervorgetreten sein, so tröpfelt man einige Tropfen Weingeist auf den Schaum, wodurch dieser sehr schnell verschwindet und die obere Schicht durchsichtig wird. Auch die geringste Menge Indicans wird hierbei an der schönen blauen Farbe der oberen Schicht erkannt, aus welcher sich nach und nach Indigoblau zwischen beiden Flüssigkeiten absetzt, während Indirubin im Aether gelöst bleibt. Vf. hat nach dieser Methode Harn einer Anzahl Personen geprüft und gefunden, dass in jedem sich Indigo bildender Stoff mit grosser Sicherheit nachweisen liess, nur in wenigen Ausnahmen war im Harn verschiedenartig erkrankter Personen kein Indican nachzuweisen, während es mit der Genesung sogleich wieder im Harn erschien. (Archiv Pharm. [3] 13. 340.)

Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe,

von

Carl Zulkowsky.

(Fortsetzung.)

Versucht man die Sulphitverbindung in kochendem Weingeiste zu lösen, so entweichen Ströme von schwefliger Säure. Die trockne Verbindung, bei 100° C. erhitzt, verliert die schweflige Säure allmälig, viel rascher bei 120—130° C., daher muss nach dem Ausfällen der in Natriumdisulphit gelösten Körper auf folgende Weise verfahren werden:

Man lässt vorerst die ganze Masse abkühlen, saugt die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit ab und zerdrückt die zusammengebackenen Stücke mit einem Pistill zu einem groben Pulver. Dasselbe wird auf einem Filter mit Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Filrat fast keine Chlorreaction ergiebt, als Beweis, dass alle mineralischen Stoffe nach Möglichkeit entfernt wurden.

Der ausgewaschene Rückstand wird an einem warmen Orte getrocknet, alsdann zerrieben und in einem Luftbade auf 120 bis 130° C. so lange erhitzt, bis gar keine Entwickelung von schwefliger Säure wahrnehmbar erscheint.

Das beigemengte Harz macht sich beim Trocknen dadurch fühlbar, dass das Pulver desto leichter zusammenbackt, je grösser der Antheil desselben. Der nach dem Austreiben der schwefligen Säure übrigbleibende Rückstand erscheint viel dunkler als ursprünglich, seine Menge beträgt 30 p. c. vom Corallin, so dass auf den harzigen Bestandtheil 70 p. c. entfallen. Behufs der weiteren Trennung der krystallisirbaren Bestandtheile wird der entschwefelte Rückstand in kochendem 60 procent. Weingeiste gelöst, wozu 6,5 l für 1 kg erforderlich sind. Die Lösung erfolgt sehr leicht und es resultirt hierbei eine Flüssigkeit, die tief braungelb gefärbt erscheint.

Zum Auskrystallisiren habe ich grosse, ca. 14 l fassende Glasschalen verwendet, um die krystallinischen Ausscheidungen besser beobachten zu können. Die weingeistige Lösung wird noch heiss in solche oder allenfalls in andere Krystallisirgefässe gebracht, welche sofort mit Fliesspapier zu bedecken sind.

Binnen Kurzem bemerkt man am Boden und an den Seitenwänden krystallinische Ausscheidungen, deren Menge gegen das Ende so bedeutend werden kann, dass sie sogar über die Oberfläche der Lösung zum Vorschein kommen.

Es muss jeden Tag Nachschau gehalten werden, ob das Auskrystallisiren noch weiter fortgesetzt werden soll. Zeigen sich einmal beim Abheben des Papieres an der Flüssigkeits-Oberfläche mennigrothe Adern, die namentlich beim Daraufblasen stärker hervortreten, so ist dies ein Zeichen, dass die Menge und Stärke des Weingeistes nicht mehr hinreicht, den harzigen Bestandtheil in Auflösung zu erhalten.

Die Mutterlauge wird in diesem Falle sogleich abgesaugt, der krystallinische Absatz auf Trichter, die mit einem Platinconus, aber keinem Papierfilter versehen sind, gebracht und von der anhaftenden Mutterlauge durch kräftiges Absaugen und Waschen mit 50 procentigem Weingeiste befreit.

Die erste Fraction (*A*) betrug 21,5 p. c. des in Weingeist Gelösten und bestand der Hauptsache nach aus einer Rosolsäure, welche in Nadeln krystallisirt und einen lebhaft grünen Metallglanz zeigt, ferner einer Verbindung, die in blauvioletten Nadeln auftritt.

Aus der Mutterlauge lässt sich ein weiterer Antheil von krystallisirbaren Stoffen dadurch abscheiden, dass man einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet, bis die Flüssigkeit nach schwefliger Säure deutlich riecht.

Die schweflige Säure bildet nämlich mit Rosolsäure eine Verbindung, die in Weingeist viel schwerer löslich ist, und stellt somit ein sehr bequemes Mittel zu ihrer weiteren Abscheidung dar.

Während dieser Operation findet die Ausscheidung von Krystallen in solchem Maasse statt, das binnen Kurzem ein bedeutender krystallinischer Absatz erhalten werden kann.

Nach erfolgter Absättigung mit schwefliger Säure lässt man die Mutterlauge in einer Krystallisirschale wieder so lange stehen, bis sich beim Abheben der Papierdecke die vorerwähnten mennigrothen Adern zeigen.

Der krystallinische Absatz wird von der Mutterlauge in der früher beschriebenen Weise getrennt, mit 50 p. c. Weingeist 3—4 Mal gewaschen, getrocknet, gepulvert und in einem Luftbade bei 120—130° C. so lange erhitzt, bis aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist.

Dieser Rückstand, als zweite Fraction (*B*) betrug 22,5 p. c. des in Weingeist Gelösten und bestand der Hauptsache nach aus einer in grösseren granatrothen Krystallen auftretenden Rosolsäure, ferner aus dem blauvioletten Körper, der auch in der ersten Fraction enthalten ist.

Die Mutterlauge ist nunmehr so harzreich, dass aus derselben durch Verdunstung des Lösungsmittels keine reinen Krystalle mehr zu erzielen sind; auch enthält dieselbe Leukorosolsäuren angehäuft, die auf folgende Weise abgeschieden werden müssen:

Die Mutterlauge der zweiten Fraction wird am Wasserbade eingedampft, um den Alkohol zu entfernen, der Rückstand in Aetznatronlauge gelöst und diese Lösung mit schwefliger Säure übersättigt.

Die Leukorosolsäuren gehen mit Natriumdisulphit keine Verbindung ein, sie werden daher in Form eines hellrothen krystallinischen Pulvers herausgefällt, das mit etwas Harz verunreinigt ist.

Die Menge dieser Fraction (*C*) betrug 12,5 p. c.

Die Leukorosolsäuren sind in Weingeist weitaus löslicher als alle übrigen krystallisirbaren Gemengtheile, es erscheint daher selbstverständlich, dass dieselben erst gegen das Ende merkbar auftreten; allein es ist wieder nicht recht erklärlich, weshalb dieselben nicht schon bei der Abscheidung der Pseudorosolsäure herausgefällt wurden. Die Annahme, dass diese durch die Wirkung der schwefligen Säure erst entstanden, ist nicht recht in Einklang zu bringen mit der von Gräbe und Caro gemachten Wahrnehmung, dass Fuchsinrosolsäure durch schweflige Säure selbst bei 200° C. nicht reducirt wird. Ebenso auffallend ist die Thatsache, dass nur immer eine und zwar die Leukoverbindung der metallisch grünen Rosolsäure in überwiegender Menge auftritt.

Dieser Punkt bedarf noch eines weiteren Studiums und es erscheint vorläufig nicht sichergestellt, ob diese Leukorosolsäuren wirklich Bestandtheile des Corallins sind, oder erst durch die früher beschriebenen Behandlungen gebildet wurden. Die nach dem Ausfällen und Abfiltriren der Leukorosolsäuren zurückbleibende Flüssigkeit enthält den Rest von krystallisirbaren Stoffen in Natriumdisulphit gelöst, welche so wie das erste Mal durch Salzsäure in der Wärme niedergeschlagen werden.

Dieser Antheil ist schon so harzreich, dass eine weitere Trennung seiner Bestandtheile durch Krystallisation ganz unmöglich erscheint. Er wird daher durch Erhitzung entschwefelt, sodann in absolutem Alkohol gelöst und Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einiger Zeit — oft erst nach mehreren Tagen — scheidet sich eine nicht unbedeutende Menge der Rosolsäure als Ammonverbindung in stahlblauen Nadeln aus. Dieselben werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Ammoniak zu entfernen.

Diese Fraction (*D*), welche nur aus der metallglänzenden Rosolsäure bestand, betrug 3,4 p. c.

Die nach dem Ausfällen mit Ammoniak übrig bleibende Flüssigkeit ist so harzreich, enthält so wenig krystallisirbare Substanzen, dass es auf keine Weise — auch nicht nach der Methode von H. Fresénius — gelingen wollte, einen Theil des Restes der Rosolsäure zu gewinnen.

Wenn man die Gewichte der einzelnen Fractionen summirt, welche aus dem nach der Fällung der Pseudorosolsäure erhaltenen Rückstande erhalten werden, so ergeben sich 60 p. c. für die krystallisirbaren Stoffe; es kommen demnach 40 p. c. auf Rechnung der unvermeidlichen Verluste und derjenigen Pseudorosolsäure, welche in dem Rückstande verblieben.

Bezüglich der letzteren Verbindung bin ich der Ansicht, dass im Corallin nicht nur diese, sondern auch ihr Oxydationsproduct (ein wirklicher Farbstoff) vorhanden ist. Ihr Auftreten in der letzten Mutterlauge deutet darauf hin, dass sie durch Natriumdisulphit theilweise in Lösung erhalten werden; es wäre daher die Menge des zur Lösung des Corallins erforderlichen Aetznatrons immer auf ein Minimum zu beschränken.

Die weitere Scheidung der einzelnen Fractionen, mit Ausnahme der Fraction *C*, die nur aus Leukorosolsäuren besteht, ist in folgender Weise vorzunehmen:

Die Krystalle einer jeden Fraction werden fein gepulvert, in Weingeist von 60 Volproc. 3—5 Stunden gekocht, um eine möglichst gesättigte Lösung zu erhalten. Stärkere oder schwächere Weingeistsorten sind für gute Krystallisationen nicht geeignet.

Man beobachtet die krystallinischen Ausscheidungen jeden Tag; und falls das Auftreten eines anderen Körpers auch nur vermuthet werden kann, so wird die Mutterlauge sogleich von den Krystallen abgeschieden und einer weiteren Krystallisation überlassen. Sehr erleichtert wird diese Aufgabe durch Anwendung gläserner Krystallisirgefässe.

Es ist wohl zu beachten, dass die Fractionen *A* und *C* vornehmlich die metallisch grüne, die Fraction *B* hingegen die granatrothe Rosolsäure enthalten, ferner dass die violetten Nadeln nur in den Fractionen *A* und *B* vorkommen.

Bei den Fractionen höherer Ordnung werden diejenigen, welche gleichartig sind, zusammengegeben und wieder umkrystallisirt.

Auf diese, obgleich sehr mühsame Weise, gelang es mir, drei Körper abzuscheiden, die sich im Aussehen und Verhalten gar nicht verwechseln lassen.

Sie wurden so lange umkrystallisirt, bis sich weder das Aussehen noch die Elementarzusammensetzung veränderte. Erst dann, wenn Beides constant geblieben, wurde die Fraction als chemisches Individuum angesehen.

Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die violetten Nadeln am leichtesten zu reinigen und schon durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein zu erhalten sind.

Die beiden Rosolsäuren unterscheiden sich in ihrer Elementarzusammensetzung deutlich im Wasserstoff-, viel weniger im Kohlenstoffgehalte.

Weil aber diese Differenz denn doch keine bedeutende, nämlich 0,57 p. c., ist, so könnte die Ansicht Platz greifen, dass diese Verbindungen isomere seien. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, weil ich die Beobachtung durch zahllose Analysen machen konnte, dass dieselben, je öfter sie umkrystallisirt wurden, je reiner sie waren, desto weiter in dem Wasserstoffgehalte auseinander gingen. Ausserdem liegen noch andere Gründe vor, die diese Ansicht gänzlich ausschliessen.

Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Corallin-Bestandtheile.

A. Rosolsäure mit Metallglanz.

Prof. Makowsky, welcher so freundlich war, eine mikroskopische Untersuchung dieses Präparates vorzunehmen, hat folgende Merkmale an demselben beobachet:

Diese Rosolsäure besteht aus büschelförmigen Krystallgruppen, oft fächerförmig angereiht, deren Krystallsystem unbestimmbar ist. Die gut ausgebildeten unbeschädigten Krystalle zeigen Formen, welche auf ein monoklinisches oder triklinisches System schliessen lassen.

Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkelrosenroth, im polarisirten Lichte hyacinthroth und bei gekreuzten Nikols etwas dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle eine prachtvolle metallgrüne Farbe.

Diese Rosolsäure löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die, mit Alkalien oder Ammoniak versetzt, eine reine Carminfarbe annimmt.

Zum Umkrystallisiren dieser Verbindung ist Weingeist von mehr als 60 Volumprocent nicht gut verwendbar, denn die concentrisch gruppirten Krystalle wachsen zu kugelförmigen Gebilden heran, wodurch dieser Körper ein ganz anderes und unschönes Aussehen erhält.

Die lufttrocknen Krystalle enthalten Wasser und verlieren dasselbe beim Erhitzen bis 100° C. und etwas darüber vollständig. Eine weitere Erhitzung bis auf 200° C. bewirkt keine Gewichtsveränderung und kein Schmelzen.

Weil Dale u. Schorlemmer die schwierige Entfernung des Wassers beklagen, so wurde diesem Umstande besonders Rechnung getragen.

Es wurden Trockenapparate verwendet, die mit Wasser-, Amylalkohol- oder Anilindampf geheizt und mittels einer Wasserluftpumpe evacuirt werden konnten.

Es hat sich gezeigt, dass eine in einem gewöhnlichen Trockenschranke bei 100 bis 108° C. getrocknete Probe in keinem der obigen Apparate auch nur den geringsten Gewichtsverlust erlitt.

Die Wasserbestimmungen ergaben bei 3 Präparaten verschiedener Abstammung 5,51, 5,93 und 6,45 p. c. Die Elementar-Analyse, mit obigen Präparaten ausgeführt, führte zu der Formel $C_{20}H_{16}O_3$. Nimmt man das in den Krystallen vorhandene Wasser als Krystallwasser an, so wäre die chemische Zusammensetzung der wasserhaltigen Krystalle der Formel $C_{20}H_{16}O_3 + aq.$ entsprechend, weil diese 5,92 p. c. Wasser verlangt.

Gräbe und Caro haben eine Rosolsäure obiger Zusammensetzung aus Fuchsin dargestellt, welche aus einer gesättigten weingeistigen Lösung in rubinrothen, jedoch wasserfreien Krystallen erhalten wurde. Bei den zahllosen Krystallisationen, denen ich die verschiedenen Corallinbestandtheile unterwarf, habe ich niemals das Auftreten rubinrother Krystalle von gleicher Zusammensetzung beobachten können, es kann somit kein Zweifel obwalten, dass die Corallin-Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ eine isomere Verbindung der Fuchsin-Rosolsäure darstellt.

Die Existenz mehrerer isomeren Verbindungen dieser Art bietet nichts Auffälliges, musste sogar erwartet werden, da doch bekanntlich mehrere Rosaniline gleicher Zusammensetzung von Rosenstiel nachgewiesen wurden.

Obige Annahme steht obendrein in voller Uebereinstimmung mit den Schlüssen, welche Emil und Otto Fischer aus den Resultaten ihrer Arbeiten gezogen haben (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878. 198).

Das Leukoproduct dieser Rosolsäure erhält man am leichtesten, wenn man dieselbe in kochendem Weingeiste von 50 Volumproc. auflöst, etwa weniges Essigsäure und eine mehr als genügende Menge von Zinkstaub zusetzt. Sowie man schüttelt, wird die Flüssigkeit sofort entfärbt.

Man filtrirt möglichst rasch in eine Krystallisirschale, setzt dem Filtrate ein gleiches Volum Wasser zu und stellt diese Flüssigkeit unter einem Recipienten über Schwefelsäure, aus welchem sodann die Luft ausgepumpt wird. In Folge der raschen Verdunstung erhält man in kürzester Zeit eine genügende Menge von Krystallen.

Prof. MAKOWSKY hat an diesem Präparate folgende Merkmale wahrgenommen:

Diese Leukorosolsäure bildet ziemlich grosse nadelförmige Krystalle von rhombischer Krystallgestalt, welche zumeist die Form $4P\infty\ P\infty\ \breve{P}\infty$ besitzen. Sie erscheinen im durchgelassenen Lichte lichthoniggelb, im polarisirten Lichte etwas dunkler, ohne metallischen Schimmer.

Dieses Präparat ist wasserfrei, die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
C	78,28	78,51
H	5,80	5,81

Die Formel $C_{20}H_{18}O_3$ verlangt

C	78,43
H	5,88

B. Granatrothe Rosolsäure.

Diese Verbindung ist ein ungemein schöner Körper; er tritt in ziemlich grossen, oft deutlich ausgebildeten granatrothen Krystallen auf, welche einen blauen Flächenschimmer und starken Glanz besitzen.

Einen Körper von diesen Eigenschaften fanden in Corallin H. FRESENIUS, DALE und SCHORLEMMER; auch die Fuchsinrosolsäure scheint bezüglich ihres Aussehens damit übereinzustimmen.

Das von mir erhaltene Präparat löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die mit Alkalien oder Ammoniak eine reine Carminfarbe annimmt. Ein Tropfen der weingeistigen Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen metallischgrünen Rückstand.

Das Pulver dieses Körpers besitzt eine helle Carminfarbe, während die frühere Rosolsäure im gepulverten Zustande eine weniger schöne, mehr gelblichrothe Farbe zeigt.

Die granatrothe Rosolsäure ist wasserfrei und kann an der Luft bis 200° C., oder im Vacuum bis zum Siedepunkte des Anilins erhitzt werden, ohne den mindesten Gewichtsverlust zu erleiden oder zu schmelzen.

Prof. MAKOWSKY hat folgende Merkmale an dieser Verbindung beobachtet:

Sie besteht aus einzelnen oder in Gruppen angeordneten tafelförmigen Krystallen, welche dem rhombischen Krystallsysteme angehören nach den Formeln:

$$\infty\ \breve{P}\infty,\ m\ \breve{P}\infty \quad \text{und} \quad \infty\ \breve{P}\infty,\ m\ \breve{P}\infty,\ \infty\ \breve{P}\infty.$$

Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkel rosenroth, im polarisirten Lichte hyacinthroth und bei gekreuzten Nikols etwas dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle einen prachtvollen himmelblauen Flächenschimmer.

Die Elementaranalyse dreier Präparate verschiedener Abstammung ergab die Formel $C_{19}H_{14}O_3$.

Eigenthümlich ist das Aussehen dieser Verbindung, wenn sie aus wenig concentrirten Lösungen, z. B. aus den Mutterlaugen, auskrystallisirt. Sie besteht in diesem Falle aus viel kleineren Krystallen, an denen sehr häufig federartige Zwillingsbildungen bemerkbar sind. An Stelle des blauen Flächenschimmers macht sich ein deutlicher Silberglanz bemerkbar.

Die chemische Zusammensetzung und das Krystallsystem sind ganz dieselben, es ist daher kein Grund vorhanden, diesen Körper als eine neue Verbindung anzusehen.

Das Leukoproduct der granatrothen Rosolsäure wurde in der früher geschilderten Weise dargestellt. Hierbei hatte sich herausgestellt, dass die reducirte Lösung gegen Luftsauerstoff weit empfindlicher ist. Aus derselben schieden sich bei Luftabschluss Krystalle ab, die einen ganz anderen Habitus besitzen als das vorige Leukoproduct.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

C	77,92
H	5,49

Die Formel $C_{19}H_{16}O_3$ verlangt:

C	78,09
H	5,47

Die Analysen beider Rosolsäuren und ihrer Leukoproducte lassen kaum einen Zweifel übrig, dass dieselben keine isomeren, sondern homologe Verbindungen darstellen.

Die letzten Zweifel wurden beseitigt durch die Untersuchung der aus dem Corallin abgeschiedenen violetten Verbindung.

C. Violette nadelförmige Krystalle.

Prof. Makowsky hat bei der mikroskopischen Untersuchung dieses Körpers folgende Wahrnehmungen gemacht:

Diese Verbindung tritt nur in losen nadelförmigen Krystallen auf, deren Form tetragonalen Prismen entspricht. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte blauroth, ebenso im polarisirten; bei gekreuzten Nikols hingegen feuerroth.

Dieser Körper ist in Weingeist löslich, seine Lösung besitzt aber nicht den schönen gelbrothen Farbenton der Rosolsäurelösungen, sondern zeigt eine tief braungelbe Farbe. Alkalien und Ammoniak bewirken carminrothe Färbungen. In kochendem Weingeiste von 50 Volumproc. ist diese Substanz sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten augenblicklich zu einem wie ein Badeschwamm durchlöcherten Kuchen von ineinander verfilzten Nadeln.

Wird diese Krystallmasse auf ein Filter gebracht, die Mutterlauge kräftig abgesaugt und mit 50procent. Weingeiste nachgewaschen, so erhält man diesen Körper ausserordentlich rein.

Die Analysen stimmen daher haarscharf überein u. geben eine werthvolle Controle für die wahre Zusammensetzung der granatrothen Rosolsäure ab, deren Abkömmling die violette Substanz ist.

Bemerkenswerth sind die Veränderungen, welche die violetten Krystalle beim Erhitzen erleiden.

0,9999 g verloren am Gewichte

in 2 Stunden bei	103° C.	0,0348 g
in 1 Stunde bei 103—	110° C.	0,0024 g
in 2 Stunden bei	130° C.	0,0350 g
in 2 Stunden bei	150° C.	0,0004 g
	im Ganzen	0,0726 g d. s. 7,26 p. c.

Bei der Temperatur von 130° C. wurden die Krystalle grün und metallglänzend, bei 150° C. trat theilweise Schmelzung ein zu einer lebhaft grünen, metallglänzenden spröden Masse.

Bei einem zweiten Versuche verloren 0,325 g dieser Verbindung bei 100° C. im Vacuum innerhalb 6 Stunden 7,44 p. c. am Gewichte; die Krystalle wurden ebenfalls grün.

Die Elementaranalysen gaben anfänglich ganz confuse Resultate; erst später

wurden sie übereinstimmend und führten zu der Formel $C_{21}H_{16}O_6$, so dass ich einen Abkömmling des Orcins vor mir zu haben glaubte. Es hat sich jedoch unzweifelhaft herausgestellt, dass dieser Körper beim Erhitzen selbst bei 100° C. eine theilweise Zersetzung erfährt.

Die Trocknung wurde daher insoweit modificirt, dass die Substanz fernerhin unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure, bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen wurde, bis das Gewicht keine Aenderung erfuhr.

Diese Art der Trocknung lieferte bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung folgende Wassermengen: 4,50, 4,56 und 4,56 p. c. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_9H_{10}O_6$.

Das Leukoproduct lässt sich so wie bei den früheren Verbindungen darstellen. Zu meiner grössten Ueberraschung gaben die violetten Nadeln und die granatrothe Rosolsäure ein und dieselbe Leukoverbindung.

Prof. Makowsky hat bei der mikroskopischen Untersuchung derselben folgende Merkmale wahrgenommen:

Dieser Körper bildet Krusten und Krystallgruppen in Büschelform, so dass die einzelnen Individuen nicht vollständig zur Ausbildung gelangten.

Weil diese Substanz gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich ist, so ist es kaum möglich, dieselbe vollkommen farblos zu erhalten. Sie zeigt daher gewöhnlich eine orangegelbe Färbung.

Die Elementaranalyse dieses Präparates ergab die Formel $C_{19}H_{16}O_3$.

Es kann mit Rücksicht auf diese Ergebnisse wohl nicht mehr gezweifelt werden, dass das Leukoproduct der violetten Nadeln und der granatrothen Rosolsäure ein u. derselbe Körper ist, dass somit erstere einen Abkömmling der letzteren darstellt. Daraus muss jedoch wieder gefolgert werden, dass der granatrothen Rosolsäure wirklich die Formel $C_{19}H_{14}O_3$ zukommt.

Ich habe vor der Hand keine Untersuchungen angestellt, um die Constitution der violetten Substanz aufzuklären, ich bin auch nicht sicher, ob dieselbe wirklich zu den Bestandtheilen des Corallins gehört, es würden sogar manche Anzeichen dafür sprechen, dass sie erst bei den Trennungsoperationen gebildet werde. Ich beobachtete manchmal das Auftreten der violetten Nadeln, wo ich sie nicht mehr zu erwarten berechtigt war, ebenso sah ich sie einmal verschwinden, als ich die weingeistige Lösung eines Gemisches von granatrother Rosolsäure und diesen Nadeln mit schwefliger Säure behandelte. Die schwefligsaure Verbindung, von schwefliger Säure befreit, schied beim Krystallisiren keine violetten Nadeln mehr ab.

Die Formel $C_{19}H_{16}O_6$ würde auf ein Leukoproduct hinweisen, was mir unwahrscheinlich zu sein scheint; ich glaube vielmehr, dass die im Vacuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknete Verbindung noch 1 Mol. Wasser enthält u. dass ihr daher die Formel $C_{19}H_{14}O_5 + aq$ zukommt. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Milchuntersuchung. Klenze hat hierüber Gutachten von 9 Sachverständigen eingeholt und dieselben in der Milchzeitung 1878. 425 und 441 veröffentlicht. Bezüglich der Quevenne'schen Milchwage stimmen sämmtliche Urtheile darin überein, dass dieselbe amtlich geprüft werden muss, um zuverlässig zu sein. A. Hilger fügt hinzu, dass der Feser'sche Apparat nur in den Händen eines geübten zuverlässigen Beobachters einigermaassen brauchbar ist und eben an derselben Ungenauigkeit leidet, an der sämmtliche Instrumente leiden, welche optische Principien als Grundlage besitzen. Müssen wir doch vorläufig immer noch bezweifeln, ob nicht alle optischen Milchprüfungs-Instrumente auf wissenschaftlich richtiger, zuverlässiger Grundlage beruhen. Als das geringste zulässige specifische Gewicht wird 1,029, von Hilger 1,028 angegeben; derselbe fordert mindestens 12 p. c. feste Stoffe. Soxhlet fand jedoch bei einer Stallprobe in der Milch dreier neu melkender Kühe nur 11,56 p. c. feste Bestandtheile und ein spec. Gewicht von 1,028 bei 15°. Diese Milch, auf

den Markt gebracht, wäre unbedingt verdächtig gewesen, und war doch echt und ungewässert. Marktmilch mit 1,028 spec. Gew. ist allerdings sehr verdächtig und eine stattgehabte Verdünnung durch Wasser sehr wahrscheinlich; behaupten oder beweisen lässt sich dies auf Grund der Bestimmung des spec. Gewichtes aber ganz und gar nicht. Der Feser'sche Fettbestimmungsapparat (S. 313) ist nach W. Eugling von allen optischen Milchprüfungs-Instrumenten das handlichste, auch da ganz am Platze, wo es sich um Ermittelung einer Verfälschung mit theilweise abgerahmter Milch handelt. Die Handhabung des Instrumentes verlangt jedoch grosse Uebung und will an der Hand der exacten chemischen Fettbestimmung erlernt sein da weniger Geübte mit dem Feser'schen Apparate Fehler bis über 0,5 p. c. Fett häufig machen. Nach den von W. Fleischmann im Laboratorium der Versuchsstation Raden ausgeführten vergleichenden Untersuchungen betrug die Differenz zwischen den Angaben des neuen Feser'schen Apparates u. den Resultaten der gewichtsanalytischen Bestimmung des Fettgehaltes der gleichen Milch nur 0,1—0,2 p c Eine gerichtliche Verurtheilung auf Grund eines Versuches mit diesem Apparate ist jedoch nach einstimmigem Urtheile der Sachverständigen nicht gerechtfertigt. Bezüglich der Probenahme hebt W. Fleischmann hervor, dass die Controle der Milch, falls sie irgend einen Werth haben soll, in einer Weise durchgeführt werden muss, welche jeden berechtigten Einwand ausschliesst. Da sich nun bekanntlich die oberen Schichten frisch gemolkener Milch sehr rasch, schon im Verlaufe von 30—45 Minuten merklich an Fett bereichern und in Folge hiervon ein relativ niedriges spec. Gewicht annehmen können, und da ferner diese Vorgänge durch die Erschütterungen, welche ein Transport der Milch mit sich bringt, durchaus nicht unbedingt beseitigt werden müssen, so ist es unter allen Umständen geboten, die ganze Menge der in einer Kanne enthaltenen Marktmilch zuerst anhaltend und gründlich durchzumischen, ehe man die Probe zur Untersuchung wegnimmt. Diese Vorsichtsmaassregel darf man nie verabsäumen, wenn man sich gegen den Vorwurf, leichtfertig vorgegangen zu sein, sicher stellen will.

Es ist ferner nach dem Urtheile der Sachverständigen möglich, aber nicht wahrscheinlich, dass 3 Kannen, welche die Milch von je 2 bis 3 Kühen aus verschiedenen Ställen enthalten, ganz genau das gleiche spec. Gewicht und den gleichen Fettgehalt zeigen können, namentlich wenn die Kühe nicht gleicher Race, gleichen Alters, gleicher Lactationsperiode sind und gleich gefüttert werden. Die Frage, ob die Milchprobe von 3 Kühen der Qualität nach für diejenige eines Stalles von 30 bis 36 Stück maassgebend sei, wird verneint. Während Ch. Müller 4 p. c. Fett fordert, verlangen W. Eugling, W. Fleischmann und B. Martiny nur 3,5, W. Kirchner, R. Schatzmann u. Soxhlet sogar nur 3 p. c. und darunter; Soxhlet hat bei einer Stallprobe nur 2,7 p. c. Fett gefunden, König, wie erwähnt, selbst 1,8 p. c. Die Annahme, dass eine Milch mit 3 p. c. Fett und einem spec. Gew. von 1,029 mit 10 bis 20 p. c. Wasser verfälscht sei, wird als unberechtigt zurückgewiesen. (Pol. J. **230**. 80.)

Ueber das photographische Momentverfahren, von Klary-Boissonnas, den sog. **Blitzprocess**. Derselbe erregt in Amerika fort und fort grosses Aufsehen, doch lauten die Urtheile darüber verschieden. Garret hat 3 Flaschen mit Blitzprocess-Chemikalien untersucht und Folgendes gefunden. Im Collodium waren ausser Aether, Alkohol und Collodiumwolle, Jod, Cadmium u. etwas Ammoniak enthalten; das Silberbad enthielt 37,78 Gran metallisches Silber oder 59,47 Gran salpetersaures Silber auf die Unze (480 Gran), und im Entwickler fanden sich Essigsäure u. Schwefelsäure, Alkohol, Eisenoxyd u. Eisenoxydul, Kupferoxyd, Ammoniak und Zucker. Daraus würde hervorgehen, dass das Collodium ein Cadmium-Ammoniak-Collodium ist. Das Silberbad, etwa 1:8, ist von geschmolzenem Höllenstein bereitet, weil es sich neutral zeigte. Der Entwickler ist eine seltsame Mischung und hierin liegt wohl hauptsächlich das Neue. — Verschiedene englische Photographen haben das Verfahren versucht und mehrere derselben Mischungen bereitet, durch welche der Blitzprocess noch übertroffen werden soll. Ueber ein derartiges Verfahren theilt **Stebbing** Folgendes mit: Das Silberbad besteht aus 35 g salpeters. Silber, 1 g Borsäure, 480 g Wasser, Jodkalium soviel als nöthig und einigen Tropfen Salpetersäure. Der Entwickler enthält 29 g Eisenvitriol, 29 g Essigsäure, 3 g essigsaures Blei und 480 g Wasser. Man bringt ein Filter in einen reinen Trichter, füllt es zum vierten Theile mit Borsäure und filtrirt den Entwickler hindurch, wodurch derselbe die nöthige Quantität Borsäure in sich aufnehmen wird. Das Filter und die Borsäure halten eine lange Zeit aus. (Phot. Mitth. **15**. 175.)

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung einer die Weissbäder ersetzenden Beize für Türkischrothfärberei, von A. Müller-Jacobs. (D. Pat. 1488. 30. Sept. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1471.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 49. **Chemisches** 4. December 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe, von Carl Zulkowsky. (Schluss.) — Ueber die thermische Bildung der Verbindungen des Kohlenoxydes mit anderen Elementen, von Berthelot. — Verschiedene thermische Bestimmungen, von dems. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

C. Marignac, Ueber die *Ytterbinerde*, eine neue Erde aus dem Gadolinit. Im Verlaufe der Untersuchungen über die Gadoliniterden, welche in der Absicht und in der That auch mit dem Erfolge angestellt wurden, die Beobachtungen Delafontaine's über die Existenz des Terbiums und einer neuen Base aus dieser Gruppe, der Philipperde zu bestätigen, hat Vf. einige Gramm einer neuen Erde erhalten, welche alle Eigenschaften der Erbinerde besass, wie diese von Bähr und Bunsen, Clève u. Höglund angegeben worden sind; indess war das Verfahren, durch welches Vf. diese Erde abschied, nicht völlig identisch mit dem der genannten Chemiker. Der Process von Bunsen besteht darin, die gemengten Nitrate bis zum Erscheinen rother Dämpfe zu erhitzen, dann in heissem Wasser wieder zu lösen u. das an Erbinerde angereicherte Subnitrat, welches sich in kleinen nadelförmigen Krystallen beim Abkühlen der Flüssigkeit absetzt, abzuscheiden. Vf. trieb die Zersetzung der Nitrate weiter bis zu dem Momente, wo die Masse teigförmig wird. Nach Behandlung des Rückstandes mit siedendem Wasser bleibt ein unlöslicher Rest, in welchem die Erbinerde concentrirt ist. Für ein und das andere Verfahren erhält man schliesslich, wenn man es mehrere Male wiederholt, eine Erde von reiner rosenrother Farbe, welche Erbinerde ist. Bei seinen ersten Versuchen wurde mit dieser Behandlung aufgehört, sobald man bis zu einer rosarothen Erde gelangt war, deren Aequivalent* zwischen 128 u. 129 lag, das demjenigen für die Erbinerde angegebenen entsprach.** In neuerer Zeit hat Vf. diese Producte genauer untersucht, um sich zu vergewissern, ob nicht etwa bei weiterer Fortsetzung der beiden oben genannten Operationen auch eine weitere Vergrösserung des Aequivalentes resultiren würde. Dabei nun hat er eine Thatsache beobachtet, die ihn sehr überraschte. Während er in dem ersten Theile seiner Arbeit fand, dass das allmälige Anwachsen des Aequivalentes einer Vergrösserung der Intensität der Rosafärbung u. der charakteristischen Absorptionsstreifen der Erbinerde entsprach, so wurde jetzt ein Moment beobachtet, bei welchem die Rosafärbung und die Absorptionsstreifen rasch abnahmen, während doch noch das Aequivalent fortfuhr sich langsam zu erhöhen; das letzte Product war in der That rein weiss, seine Salze waren farblos und gaben im Spectrum keine Absorptionsstreifen. Die drei zuletzt erhaltenen Producte besassen die Aequivalente 130,4, 130,6 und 130,8. Die beiden ersten hatten noch eine schwach wahrnehmbare Rosafärbung, besonders die krystallisirten Oxalate und Sulphate. Man kann die Zahl 131 als Grenze des Aequivalentes annehmen, bis zu welcher man gelangen würde, wenn man die Reinigungsmethode noch weiter verfolgen wollte. Es folgt hieraus offenbar, dass die Erde, welche Vf. aus dem Gadolinit abgeschieden hat und welche er als Erbinerde auffasste, doch noch immer ein Gemenge aus zwei verschiedenen Oxyden war. Das eine von reiner Rosafarbe, welches ein sehr charak-

* Aequivalent berechnet für ErO oder wahrscheinlicher $Er^2/_3$ O und für O = 16.

** 128,6 nach Bähr u. Bunsen, 129,7 nach Clève u. Höglund.

teristisches Absorptionsspectrum besitzt, muss den Namen Erbinoxyd oder Erbinerde behalten, weil dies die Eigenschaften sind, welche man als charakteristisch für diese Base aufgestellt hat. Das andere Oxyd ist eine neue Base, welche derselben Gruppe angehört und für die Vf. den Namen Ytterbinerde vorschlägt, um an das Mineral von Ytterby zu erinnern. Die geringe Menge, über die er bis jetzt verfügen konnte, gestattete ihm nicht, weitergehende Untersuchungen damit anzustellen. Nur Folgendes hebt er noch hervor. Die Farbe ist rein weiss, die Salze sind farblos, das Azotat zersetzt sich in der Wärme ohne irgend eine Färbung. Die Lösungen zeigen im Spectralapparate keinen Absorptionsstreifen und zwar weder im gewöhnlichen Spectrum noch im ultravioletten. Die neue Erde wird durch Säuren weniger leicht angegriffen als die übrigen Glieder der Gruppe. Sie löst sich selbst in conc. Säuren in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen nur sehr langsam auf. Beim Sieden aber erfolgt die Lösung mit Leichtigkeit selbst in schwächeren Säuren. Das Sulphat ähnelt denen der Yttererde und der Erbinerde ganz und gar; es ist wahrscheinlich mit diesen isomorph, denn die Lösungen, welche Ytterbinerde und Erbinerde enthalten, geben bis an das Ende hin nur eine Sorte von Krystallen, welche immer das gleiche Aussehen behalten und nur eine etwas andere Farbe zeigen, je nach dem geringeren oder grösseren Gehalte der Erbinerde. Das Sulphat löst sich leicht und ohne Rückstand in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulphat auf. Eine neutrale Lösung von Ytterbiumchlorür wird, wenn sie nicht zu concentrirt ist, durch Sieden mit Natriumhyposulphit nicht gefällt; wenn sie dagegen sehr concentrirt ist und zugleich Erbium und Ytterbium enthält, so erhält man einen Niederschlag, welcher reicher an Erbium ist als das Basengemenge, das in der Lösung bleibt. Wird ein gelöstes Ytterbiumsalz durch Kali gefällt und der Niederschlag bei Gegenwart von überschüssigem Kali mit einem Chlorstrome behandelt, so löst er sich vollständig wieder auf. Das Formiat löst sich in weniger als seinem eigenen Gewichte Wasser. Es krystallisirt in kleinen krystallinischen Warzen, wie die Formiate des Yttriums und Erbiums. Es zersetzt sich wie diese in der Wärme unter Aufblähen und besitzt die Zusammensetzung, welche der Formel $Yb_2O_3, 3\,C_2H_2O_2 + 4\,H_2O$ entspricht. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°. Alle diese Eigenschaften thun zur Genüge dar, dass die neue Erde keine Spur von Thorerde enthält, welches die einzige Base wäre, deren Aequivalent hoch genug ist, um als Beimengung der Erbinerde die Erhöhung des Aequivalentgewichtes der letzteren zu erklären. Die Existenz dieser neuen Base, welche so schwer von der Erbinerde zu trennen ist, lässt erhebliche Zweifel an der Genauigkeit der Aequivalentbestimmungen der letzteren aufkommen. Wenn Vf. sich gestatten wollte, Beobachtungen, die mit so geringen Mengen Substanz angestellt wurden, als entscheidend anzusehen, so wäre er wohl versucht zu glauben, dass das Aequivalent der Erbinerde viel zu hoch angenommen worden ist. In der That schien es ihm, dass das Maximum der Rosafärbung und der Intensität des Absorptionsspectrums Producten entsprach, deren Aequivalent etwa zwischen 122 und 126 lag und welche trotzdem noch immer Gemenge von Erbin- und Ytterbinerde waren. Die Schwierigkeit, sich Gadolinit in hinreichend grosser Menge zu verschaffen, und die ausserordentliche Langwierigkeit der Arbeit geben dem Vf. wenig Hoffnung, dass es ihm gelingen werde, selbst diese Fragen in genügender Schärfe zu lösen. Aus diesem Grunde theilt er seine Beobachtungen mit und empfiehlt sie der Aufmerksamkeit der Chemiker. Nimmt man vorläufig für die Ytterbinerde das Aequivalent 131 an, so berechnen sich für das Ytterbium die Werthe 115 oder 172,5, je nachdem man seinem Oxyd die Formel YbO oder Yb_2O_3 giebt. (C. r. **87**. 578.)

M. Delafontaine, Ueber das *Mosandrum*. In einer neueren Untersuchung über das Terbium hat Vf. Thatsachen angegeben (Arch. des sc. phys. et nat. März 1878), welche die Existenz dieses Metalles, welche bekanntlich von mehreren Chemikern geleugnet wird, ausser Zweifel stellen. Er hat zugleich die Entdeckung eines neuen von ihm Philippium genannten Metalles, welches das Yttrium und seine Verwandten in dem Samarskit der Vereinigten Staaten begleitet, mitgetheilt (S. 738). Neuerlich nun hat Smith ein versiegeltes Packet öffnen und vor der Pariser Akademie eine Note verlesen lassen, in welcher er die Priorität dieser Entdeckung reclamirt und seinem neuen Körper den Namen Mosandrum giebt. Marignac hat schon gegen diese Reclamation gesprochen und das Gleiche beabsichtigt Vf. durch die vorliegende Mittheilung. Wenn *A* ankündigt, dass er eine unbekannte Substanz in einem bestimmten Minerale gefunden habe, und darauf *B* in der That eine neue Substanz darin findet, so ist es sehr wahrscheinlich, aber noch nicht gewiss, dass die Priorität der Entdeckung *A* gebührt. Doch lässt sich dies nicht auf den vorliegenden Fall anwenden. Denn zu der Zeit, als Smith das Resultat seiner Untersuchung über die Erden des Samarskits ankündigte, war das Terbium fast allgemein aus der Liste der Elemente gestrichen und Vf. war vielleicht der einzige Chemiker, welcher noch an die Realität dieser Entdeckung Mosander's, trotz der Autorität von Bunsen, Bahr, Clève u. Höglund glaubte. Seitdem aber hat das Terbium seinen Platz wiederum eingenommen. Man ist nun berechtigt, von einem Gelehrten, welcher die Vaterschaft einer neuen Substanz reclamirt, zu erwarten, dass er diese auf eine durchaus unzweifelhafte Weise charakterisirt. Von diesem Gesichtspunkte aus aber ist die versiegelte Note von Smith sehr unklar und die Details,

welche sie enthält, genügen durchaus nicht zur Charakterisirung einer besonderen Erde; sie lassen sich fast auf alle Erden, welche man später aus dieser Gruppe entdecken kann, sowie auf die Gemenge zweier oder dreier schon bekannten Erden anwenden. Trotzdem füllen die authentischen Proben, welche Marignac sowohl als Vf. erhalten hat, ferner die Correspondenz von Smith und endlich die eigenen Untersuchungen des Vf's. so viel Lücken aus, dass es möglich ist, zu zeigen, dass das Mosandrum kein neues Metall ist und dass Smith am 22. Sept. 1877 noch nicht entfernt die Existenz des Philippiums ahnte. Um seine Reclamation zu begründen, hätte er in seiner Note bestimmt nachweisen müssen, dass der Samarskit folgende Erden enthält: Didymoxyd, Thorerde, weisse Yttererde, rothe Erbinerde, gelbe Terbinerde und noch eine andere gleichfalls gelbe Erde, jedoch von geringerem Aequivalente als die letztere. Folgendes uun ist thatsächlich von ihm gesagt: „... Ich bin dahin gekommen, festzustellen: 1. dass die Erden der Yttriumgruppe zu etwa $^2/_3$ aus Yttererde und $^1/_3$ Erbinerde bestehen." Smith täuscht sich also sowohl in Bezug auf die Zahl als auch auf die relativen Mengen dieser Körper. 2. „Dass kein Ceroxyd sich unter den Erden der Cergruppe befindet, aber dass diese Thonerde, eine sehr geringe Menge Didymoxyd und eine Erde (ungefähr 3 p. c. des Minerales) enthalten, welche ich als eine neue Erde betrachte, wenn sie nicht das hypothetische Terbium ist." Obwohl er es nicht sagt, wissen wir doch, dass dieses unbekannte Product dunkelgelborange ist. Er giebt ihm das Aequivalent 109. Also steht es ausser Zweifel: er nennt im Ganzen 5 Erden und darunter eine einzige gelbe etc. (C. r. **87**. 600.)

H. Baker, Ueber einige *Fluorverbindungen des Vanadins*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1722; C.-Bl. 1878. 658.)

4. Organische Chemie.

W. Staedel, Notiz über *Traubensäure*. Vf. theilt folgende Beobachtungen mit, welche **Gail** bei einer auf seine Veranlassung unternommenen Untersuchung gemacht hat. Der Schmelzpunkt der entwässerten sogen. natürlichen Traubensäure liegt bei 201°. Synthetische Traubensäure schmolz nach dem Entwässern bei 198° und bildet, langsam aus wässerigen Lösungen auskrystallisirend, unter gewöhnlichen Umständen nicht verwitternde Krystalle des triklinen Systemes, die mit denen der natürlichen Traubensäure in Habitus und Winkeln vollkommen übereinstimmen. Beim Versuche, die synthetische Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zu zerlegen, wurde eine nicht uninteressante Beobachtung gemacht, die trotz ihrer Unvollständigkeit hier mitgetheilt werden mag. Um zunächst die Verhältnisse aus eigener Anschauung kennen zu lernen, wurde natürliche Traubensäure in ihre beiden Componenten zerlegt. In bekannter Weise stellte man eine Lösung des neutralen Natriumammoniumsalzes dar. Aus dieser Lösung schieden sich nun stets anfänglich grosse, wohl ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems aus, an denen keine hemiëdrischen Flächen zu bemerken waren u. deren Lösung optisch inactiv war; erst in der Mutterlauge dieser Krystalle erschienen die rhombischen Krystalle der beiden weinsauren Natriumammoniumsalze, $C_4H_4O_6NaNH_4 + 4H_2O$, mit den bekannten hemiëdrischen Flächen. Als synthetische Traubensäure mit Na_2CO_3 und NH_3 im richtigen Verhältnisse neutralisirt und die Lösung zur Verdunstung gestellt worden war, konnten daraus Krystalle derselben monoklinen Form, sehr gross u. gut ausgebildet, durchaus optisch inactiv, erhalten werden. Worin der Grund des Auftretens dieser monoklinen Krystalle zu suchen, kann nicht angegeben werden. Doch erinnert diese Erscheinung an ältere Beobachtungen von Fresenius, Delffs und Mitscherlich. Während Mitscherlich angab, dass beim Vermischen von neutralem traubensauren Natrium mit etwas mehr als 1 Aeq. neutralem traubensauren Kalium ein traubensaures Natriumkalium, $C_4H_4O_6KNa$, erhalten werde, welches nicht die Form des Seignettesalzes habe, fand Fresenius, dass auch ohne Ueberschuss von Kaliumsalz leicht ein Doppelsalz mit $4H_2O$ in triklinen Krystallen und, unter 8° krystallisirend, ein solches mit $3H_2O$ ebenfalls triklin erhalten werde. Delffs beschrieb dann noch ein triklines Salz mit $4\,^1/_2H_2O$, während doch nach Pasteur's von Rammelsberg bestätigten Angaben unter den genannten Umständen die Doppelsalze der Rechts- u. Linksweinsäure erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1752.)

W. Städel und **G. Damm**, Ueber *Bromnitro- und Bromamidoanisole*. Dibrom-o-Nitroanisol aus Dibrom-o-Nitrophenol giebt bei der Reduction durch Zinn und Salzsäure *Dibrom-o-Anisidin*. Von diesem wurden das Chlorhydrat, das Sulphat, das Nitrat und das Oxalat dargestellt. Monobrom-o-Nitroanisol aus Monobrom-o-Nitrophenol, bis jetzt noch nicht bekannt, geht durch Reduction in Monobrom-o-Amidoanisol oder Monobrom-o-Anisidin über. Dibrom-p-Nitroanisol lässt sich ebenfalls leicht reduciren, wobei das Chlorhydrat eines Dibromanisidins entsteht, dessen Untersuchung im Gange ist. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1749.)

H. Schmidt und **G. Schultz**, Ueber *Diphenylbasen*. Die Vff. geben eine vorläufige Notiz über eine neue Base, welche neben Benzidin beim Behandeln von Hydrazobenzol mit Salzsäure erhalten wird. Durch Versetzen der salzsauren Lösung des Reactionsproductes

mit Schwefelsäure wird das fast unlösliche Benzidinsulphat ausgefällt, während das schwefelsaure Salz der neuen Verbindung in Lösung bleibt. Die mit Alkali abgeschiedene Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln. Ihr Siedepunkt wurde bei 368° beobachtet. Die Zusammensetzung der Base wurde $C_{12}H_8(NH_2)_2$, die der bei 202° schmelzenden Acetylverbindung $C_{12}H_8(NH.C_2H_3O)_2$ gefunden. Salpetrige Säure verwandelte sie in ein in langen, bei 156—158° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Diphenol, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub fast quantitativ Diphenyl lieferte. Letztere Beobachtung, sowie die Thatsache, dass die neue Base aus Hydrazobenzol aus Benzoësäure erhalten werden kann, bestätigen die Vermuthung, dass hier ein Isomeres des Benzidins vorliegt. Die Vff. nennen daher die neue Verbindung bis auf Weiteres *δ-Diamidodiphenyl*. (Benzidin sei *α*-, Diphenylin *β*-, die bei 157° schmelzende Base aus Phenanthren *γ*-Diamidodiphenyl genannt.) Ob das von Laubenheimer dargestellte Dichloramidodiphenyl u. das von S. Gabriel erhaltene Dibrombenzidin als Derivate einer oder zweier der obigen Basen oder neuer Verbindungen zu betrachten sind, wird eine weitere schon begonnene Untersuchung feststellen. Ferner sind die Vff. damit beschäftigt, die aus den Amidoverbindungen des Diphenyls und aus Phenolparasulphosäure entstehenden Diphenole darzustellen, resp. näher zu untersuchen, und so die von Schultz schon vor längerer Zeit (1874) beabsichtigte, theilweise von Döbner später ausgeführte Untersuchung wieder aufzunehmen. (Ber. Chem. Ges. 11. 1754.)

H. Schmidt und **G. Schultz**, Ueber *Diphenylbenzole*. Durch Behandlung von Paradiphenylbenzol mit rauchender Salpetersäure wurde neben anderen Producten wesentlich ein bei 190° schmelzender, aus Eisessig in langen weissen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Analyse zu der Formel $C_{18}H_{11}N_3O_6$ führte: *Trinitroparadiphenylbenzol*. Wird das Nitriren in Eisessig vorgenommen, so entsteht *Dinitrodiphenylbenzol*, $C_{18}H_{12}N_2O_4$. Ein Monoderivat konnte nicht erhalten werden. Die Darstellung dieser Nitrokörper schien von verschiedenen Gesichtspunkten aus wichtig. Einmal war es interessant festzustellen, ob und in welcher Beziehung das Violanilin zum Diphenylbenzol steht. Ferner glaubten die Vff. diese Untersuchung im Anschlusse an die der Diphenylbasen unternehmen zu müssen. Die Oxydation des Trinitrodiphenylbenzols zu einer nitrirten Diphenylcarbonsäure hat allerdings zu negativen Resultaten geführt. Der genannte Nitrokörper wird in Eisessig von Chromsäure nicht angegriffen. Diese Thatsache macht es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppen gleichmässig auf die 3 Benzolkerne vertheilt sind. Die Vff. hoffen jedoch aus einem Mononitro- oder Dinitrophenylbenzol zu den gewünschten Säuren zu gelangen und diese, sowie die daraus erhaltenen Amidoderivate mit den aus Paraphenylbenzoësäure darzustellenden vergleichen zu können. Das neben Diphenylbenzol beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren auftretende Isodiphenylbenzol ist von den Vff. bisher nur hinsichtlich seiner Oxydationsproducte untersucht worden. Wie früher (Ann. Chem. 174. 234) angegeben, liefert es bei der Behandlung in Eisessig mit dem fünffachen Gewichte Chroms. Benzoësäure. Daneben entsteht jedoch unter diesen Bedingungen eine kleine Menge einer neuen, bei 160° schmelzenden Säure, die nach der Analyse ihres Silbersalzes und ihrem Verhalten bei der Destillation mit Kalk *Metadiphenylcarbonsäure* zu sein scheint. (Ber. Chem. Ges. 11. 1755.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Dehérain, *Verdunstung der Blätter in einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre*. Bereits im Jahre 1869 hatte Vf. gefunden, dass die wirksamsten Strahlen zur Beförderung der Verdunstung durch die Blätter diejenigen wären, welche auch am energischsten die Zerlegung der Kohlensäure in den mit Chlorophyll versehenen Zellen veranlassten, und daraus hat er weiter geschlossen, dass zwischen diesen beiden Erscheinungen der Pflanzenthätigkeit ein Band bestehe, dessen Natur zu bestimmen bleibt. Seit der Zeit sind zahlreiche Arbeiten über die Verdunstung und die Kohlensäurezerlegung der Blätter veröffentlicht worden; namentlich hat Wiesner gezeigt, dass die für die Verdunstung wirksamsten Strahlen diejenigen sind, welche vom Chlorophyll absorbirt werden. Timiriazeff andererseits hat nachgewiesen, dass die wirksamsten Strahlen für die Zerlegung der Kohlensäure gleichfalls diejenigen sind, welche grosse Wärme- und Lichtintensität haben und vom Chlorophyll absorbirt werden. Diese beiden Beobachtungsreihen zeigen die Richtigkeit der von dem Vf. im Jahre 1869 aufgestellten Ansicht. Aber er blieb hierbei nicht stehen: er dachte, dass, wenn es dieselben Strahlen sind, welche die Verdampfung und die Zerlegung veranlassen, es wahrscheinlich sei, dass, wenn man ein Blatt in eine Atmosphäre bringt, die Kohlensäure enthält, die für die Zersetzung der Kohlensäure verwertheten Strahlen nicht benutzt werden können, um Wasser zu verdampfen, und dass daher die Verdunstung abnehmen müsste. Dies hat nun der Versuch für alle beobachteten Pflanzen mit hinfälligen Blättern sehr schön bestätigt: es ist oft vorgekommen, dass die Menge des Wassers, die in den Röhren gesammelt wurde, welche 4 bis 6 p. c. Kohlensäure enthielten, auf die Hälfte von der fiel, welche man von analogen Blättern in einer CO_2-freien Atmosphäre erhielt.

Es ist wahrscheinlich, dass die Reactionen, welche in den Blättern vor sich gehen, sehr complicirt sind; wenn man aber in Gedanken die Erscheinung auf den einfachsten Fall reducirt, so begreift man, dass man in einem bestimmten Grade behaupten kann, dass die Verdampfung einer bestimmten Wassermenge die Arbeit repräsentirt, die von den Sonnenstrahlen geleistet wird, um eine bestimmte Menge Kohlensäure zu zerlegen, und folglich, da es leicht ist, die Anzahl der Calorien zu berechnen, die nothwendig sind, um eine bestimmte Wassermenge zu verflüchtigen, so kann man hieraus die Zahl der Calorien ableiten, die zur Zerlegung der Kohlensäure im Blatte verbraucht werden. (Rev. sc. 8. 259; Naturf. 11. 416.)

P. Picard, Ueber die *Eiweissubstanzen der Organe, insbesondere der Milz.* (C. r. 87. 606.)

Ed. Heckel, Ueber den *Einfluss der Salicylsäure, des Thymols und einiger anderen Substanzen auf die Keimung.* Vogel hat im J. 1870 eine Untersuchung veröffentlicht, welche sich mit dem schädlichen Einflusse gewisser Substanzen auf die Keimung der Samen beschäftigt (C.-Bl. 1871. 251). Er sagt in Bezug auf das Phenol, dass dieses schon in sehr bedeutender Verdünnung im Stande sei, die Keimung gänzlich zu verhindern; man brauche die Samen nur mit einer Lösung, welche in 50 ccm einen einzigen Tropfen Phenol enthalte, zu befeuchten, um die Keimung gänzlich zu verhindern. Vf. war im Verlaufe seiner Untersuchungen veranlasst, die Versuche zu wiederholen und dieselben auch auf andere ähnlich wirkende Körper auszudehnen. Hierbei ergab sich, dass 0,025 g reines krystallisirtes Phenol ausreichen, um die Keimung der Samen von Monocotyledonen und Dicotyledonen zu verhindern, wenn dieselben sich unter solchen Bedingungen befinden, wie sie zu diesem physiologischen Acte nothwendig sind. Die Versuche wurden mit Samen von Cruciferen (Brassica, Napus, Lepidium, Sinapis) und von Gramineen (Triticum, Hordeum, Secale) angestellt. Jene geringe Phenolmenge genügte, die Keimung von 100 Samenkörnern zu verhüten. Ueberraschender waren aber noch die Versuche mit Salicylsäure, welche bekanntlich in Wasser nur sehr wenig löslich ist. In der That besitzt diese Säure im hohen Grade das Vermögen, die Keimung aufzuhalten; denn bei einer Dosis von 0,05 g auf 50 ccm destillirtes Wasser (was nur 0,005 g gelöster Substanz entspricht) blieben alle oben erwähnten Samen intact. Indem man vergleichsweise mit Phenol experimentirte, konnte man constatiren, dass dieses die Keimung nur suspendirt, während die Salicylsäure in gleicher Dose sie für immer verhindert. Wenn das Phenol verdampft ist, so beginnt die Keimung und die junge Pflanze entwickelt sich wie gewöhnlich. Das salicylsaure Natron wirkt wie die Salicylsäure, indem es die Keimung gänzlich hemmt; aber obwohl es in Wasser löslich ist, so scheint seine Wirkung doch nicht prompter zu sein. Eine vergleichende Untersuchung mit Samen von Ricinus communis, unter dem Mikroskope angestellt, ergab, dass die zur Ernährung des Embryo dienenden Zellen keine Veränderung erlitten: Die Stärkekörner blieben intact und die Proteïnkörner zeigten keine Modification. Bei der Keimung unter normalen Umständen ist dies, wie neuerlich van Tieghem nachgewiesen hat, nicht der Fall. Jene Substanzen wirken also gährungswidrig sowohl auf die geformten als auch auf die nicht geformten Fermente. Das krystallisirte Thymol äussert auf die Keimung eine ähnliche Wirkung wie das Phenol und die Salicylsäure: es suspendirt dieselbe u. vermag sie in einigen Fällen definitiv zu heben. Die Minimaldose, welche für 100 Körner sich als ausreichend erwies, betrug 0,025 g, obwohl es fast unlöslich ist. Das Thymian- und Rosmarinöl, welche dem Thymol, wenn es nicht krystallisirt ist, häufig als Verfälschungen beigemengt sind, mussten ebenfalls auf ihre Wirkung untersucht werden, weil Vf. anfänglich nur über flüssiges Thymol verfügen konnte. Dieselben wirken ebenfalls gährungswidrig und zwar in sehr geringen Dosen. (C. r. 87. 613.)

7. Analytische Chemie.

Friedr. Weil, Ergänzende Notiz zur Weil'schen *volumetrischen Kupferbestimmung* (vgl. C.-Bl. 1870. 340.) Diese beruht auf der Thatsache, dass die geringste Spur von Kupfer in einer Lösung, die reichliche Mengen überschüssiger Salzsäure enthält, noch durch eine deutliche Gelbfärbung wahrzunehmen ist, welche auf Zusatz von Zinnchlorür in Folge der Reduction des Kupfersalzes sofort verschwindet. Man verwendet zur Ausführung des Versuches etwa 10 ccm einer Lösung, welche 0,05 bis 0,1 g Kupfer enthalten darf, versetzt mit 25 g reiner Salzsäure und tröpfelt eine titrirte Zinnchlorürlösung, die selbst ungefähr die Hälfte oder das Drittel ihres Volumens an reiner Salzsäure enthält, hinzu, bis die Farbe soeben verschwindet. Der Titer der Zinnlösung wird mittels einer Normalkupferlösung, welche 0,01 g reines Kupfer in 10 ccm enthält, gestellt. Ist neben Kupfer Antimonsäure (SbO_5) in Lösung, so zeigt das verbrauchte Volumen Zinnchlorür zugleich mit dem Kupfer die vorhandene Quantität Antimon an. Nach beendigter Reaction hat man dann die Flüssigkeit in einer flachen Porcellanschale nur an der Luft stehen zu lassen. Eine Nacht ist zur vollständigen Ueberführung des Kupferchlorürs zu gefärbtem Chlorid völlig hinreichend, während SbO_3 nicht im geringsten oxydirt wird. Man titrirt nun nochmals diese an der Luft

wieder gelbgrün gewordene Flüssigkeit mit Zinnchlorür und erhält jetzt nur den Gehalt an Kupfer, oder an Kupfer und Eisen, wenn auch Eisen zugegen ist. Bei Anwendung von 25 ccm Salzsäure auf 10 ccm Lösung, wird durch Zinnchlorür allein das Eisenoxyd in der Südhitze ebenfalls ganz genau titrirt, so dass es unnöthig ist, einen Ueberschuss an Zinnchlorür mit Jodlösung zu titriren, da bei angegebener Quantität an freier Salzsäure die Entfärbung der Flüssigkeit allein als Indicator der Endreaction hinreicht. Sind somit in der zu analysirenden Substanz Kupfer und Eisen vorhanden, so werden zuerst beide Metalle zusammen titrirt. In einer anderen Probe wird das Kupfer durch Kochen mit Zink metallisch niedergeschlagen, die abfiltrirte Flüssigkeit, die alles Eisen als Eisenoxydul enthält, wird mit Chamäleonlösung zu Eisenoxyd oxydirt, sodann durch Abdampfen auf ein kleines Volum gebracht, wobei auch alles freie Chlor verjagt wird, $2^1/_2$ Volum Salzsäure dazugegeben und unter Kochen mit Zinnchlorür das Eisen allein titrirt. Die sonst so zeitraubende Analyse von Fahlerzen wird durch dieses Verfahren ausserordentlich vereinfacht. Kupfer, Eisen und Antimon werden auf diese Weise schnell und mit grösster Schärfe mit Zinnchlorür bestimmt und während der kurzen Zeit der Titrirung wird keine Spur Arsenikšäure reducirt. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 438.)

Eug. Marchand, Ueber die *Bestimmung des Buttergehaltes der Milch*. Antwort auf die letzte Note von Adam (S. 712). Nachdem Vf. zuvörderst nochmals die Differenz, welche zwischen dem Verfahren von Adam und dem seinigen besteht, hervorgehoben, fährt er folgendermassen fort. Alles, was Adam an diesem Processe zugehört, ist innerhalb einer gewissen Grenze die Abscheidung der Butter aus einer Flüssigkeit, in der sie gelöst ist, und die Bestimmung ihres Gewichtes mit Hülfe der Wage. Als Vf. im J. 1854 sich bereits mit der Lösung dieser Frage beschäftigte, so glaubte er nicht, die Methode der Wägung anwenden zu sollen und erdachte deshalb das Lactobutyrometer. Er wollte ein ebenso schnelles als exactes Verfahren ohne Zuhülfenahme der Wage begründen, welches sich auch praktisch anwenden liesse. Für die Beobachtung des Verhaltens der Milch beim Mischen mit Aether und Alkohol und einer kleinen Quantität kaustischen Kalis gebühre ihm ausschliesslich die Priorität und er revindicire sie eben deshalb, weil darauf Adam sein Verfahren gründe, ja Adam könne sich selbst nicht einmal das Verdienst zuschreiben, in einer der beiden Flüssigkeitsschichten, welche sich in seinem Instrumente übereinanderlagern, die ganze Menge der Butter zu vereinigen; denn bereits im J. 1854 habe sich Vf. in seinem der Académie de Médecine überreichten Mémoire folgendermassen ausgedrückt: „Ein wahrnehmbarer Ueberschuss von Aether oder eine wahrnehmbare Verminderung in dem Volum des Alkohols hat die Wirkung, den Löslichkeitsgrad der Butter zu modificiren. In gewissen Fällen bedarf es nur eines Ueberschusses von $^1/_4$ oder $^1/_2$ ccm Aether, um die Abscheidung dieser Substanz völlig zu verhindern." Uebrigens wissen Alle, welche sich des Lactobutyrometers bedienen, dass das alkalische Gemenge von Milch und Aether sich zuerst klärt, wenn man Alkohol in kleinen Quantitäten zusetzt, und dass die bestimmbare Substanz sich nicht nur unter dem Einflusse neuer Zusätze der alkoholischen Flüssigkeit abscheidet. Wenn deshalb Adam die von dem Vf. vorgeschlagene Alkoholmenge vermindert und die Aethermenge vermehrt, so benutzt er nur die Angaben, welche Vf. selbst geliefert. (C. r. **87**. 587.)

8. Technische Chemie.

H. Pellet, *Behandlung der saturirten Säfte behufs Herstellung einer bestimmten Alkalität*. Es ist für die Zuckerfabrication von der grössten Wichtigkeit, Füllmassen von einer bestimmten Alkalität herzustellen. Dies folgt aus der Analyse gut gekörnter Füllmasse, welche hohe Ausbeuten, und solcher, welche bei schlechter Schleuderung niedrige Ausbeuten liefern. Man findet im Allgemeinen, dass gute Füllmasse, wenn man sie in Wasser löst und auf die ursprüngliche Dichtigkeit von 1,040 (10 p. c. Ball.) bringt, im Mittel 0,1 bis 0,08 g Alkalität, in Kalk ausgedrückt, im Liter enthält; diese ist sogar in den meisten Fällen nur eine Kali- oder Natronalkalität. Schlechte Füllmassen dagegen sind neutral oder sogar sauer, oder aber sehr stark kalk-alkalisch. Durch das nachfolgend zu beschreibende Verfahren kann man aber immer eine bestimmte Alkalität, und zwar ohne Spuren von Kalk, hervorbringen.

Man kann die saturirten Säfte (Dünnsäfte) in 4 Arten theilen: 1. Stark alkalische Säfte ohne Spuren von Kalk. 2. Schwach alkalische Säfte ohne Spuren von Kalk. 3. Alkalische Säfte mit freiem oder verbundenem Kalk. 4. Wenig alkalische Säfte mit freiem oder gebundenem Kalk. (Vf. hat früher den Weg angegeben, um die Kali-, Natron-, Ammonalkalität, den freien und den verbundenen Kalk getrennt zu bestimmen.)

1. Die Säfte der ersten Art werden wie folgt behandelt: Die Alkalien in den Säften stammen von der Zersetzung der unorganischen und organischen Salze, deren Säuren mit dem Kalke unlösliche Verbindungen eingehen. Im Allgemeinen findet man diese hohe Alkalität ohne Kalk bei guten Rüben, und bei gewöhnlichen Rüben in besonderen Jahrgängen. Indessen übersteigt sie selten 0,35 bis 0,4 im Liter Saft nach der zweiten Saturation; 0,4 ist schon sehr hoch. In diesem Falle ist es öfters sehr gut, einen Theil dieser Alkalität durch

Schwefelsäure zu neutralisiren und nur 0,25 bis 0,30 übrig zu lassen. Jedenfalls aber ist es gerathen, vor dem Säurezusatz den Verlauf der concentrirteren Producte zu verfolgen. Die Syrupe sollen bei Verdünnung auf 1,040 Dichte 0,15 bis 0,20 und die Füllmassen ebenso 0,1 bis 0,008 enthalten und der Säurezusatz empfiehlt sich, wenn die Alkalität diesen Gehalt viel überschreitet.

2. Im zweiten Falle, bei schwacher Alkalität, in Abwesenheit von Kalk, genügt es, die Beschaffenheit des Dicksaftes oder der Füllmasse zu kennen, und im Verdampfungsapparate oder beim Kochen eine Lösung von kaustischem (nicht von kohlensaurem) Natron zuzusetzen, deren Menge sich nach der gewünschten Alkalität richtet. Dabei ist zu beachten, dass das käufliche künstliche Natron nur 60—70 p. c. Natron enthält. Man wird je nach Umständen 1—3 kg kaustisches Natron auf 20000 l Dicksaft brauchen.

3. Alkalische, freien und verbundenen Kalk enthaltende Säfte behandelt man folgendermassen: Man nimmt eine Probe zweimal saturirten Saftes, filtrirt, bestimmt den Gesammtkalk, fügt Phosphorsäurelösung zu, um allen Kalk zu fällen, filtrirt und bestimmt die verbleibende Alkalität, welche von Alkalien herrührt. Findet man nur 0,1 oder 0,15, so ist Natron bis zu 0,20 oder 0,30, also etwa 3—6 kg auf 100 hl Füllmasse zuzusetzen. Man hat vor dem Filtriren des zwei Mal statuirten Saftes die nöthige Menge Phosphorsäure zugesetzt, um den hydrotimetrisch gefundenen Kalk auszufällen, welcher Niederschlag mit dem kohlensauren Kolke abgeschieden wird. Sind Alkalien vorhanden, so kann der freie Kalk immer durch Kohlensäure weggenommen werden. Das kaustische Natron kann vor dem Filter und sogar vor der Saturation zugesetzt werden. Es bildet sich ausfallender kohlensaurer Kalk und das Natron wird frei. Man lässt die Phosphorsäure weg.

4. Die Säfte der 4. Art werden wie die vorhergehenden behandelt, nur wechselt der Natronzusatz mehr. Kurz, man erhält eine bestimmte Alkalität ohne Kalk 1. durch Schwefelsäure, wenn die Alkalität eine gegebene Grenze übersteigt und freier oder verbundener Kalk nicht zugegen ist; 2. durch alleinigen Zusatz von kaustischem Natron nach der Saturation, bei geringer Alkalität und Abwesenheit von Kalk; 3. durch Fällung des Kalkes mittels Phosphorsäure und Zusatz von mehr oder weniger kaustischem Natron; 4. durch Zusatz von kaustischem Natron allein, um bei der zweiten Saturation vor dem Filtriren und nach kurzem Durchleiten von Kohlensäure einen Niederschlag von Kalksalzen zu erhalten.

Vf. empfiehlt dieses rationelle leicht zu prüfende Verfahren nur in Folge verschiedener Versuche und Analysen, welche er mit Füllmassen und Säften verschiedener Beschaffenheit ausgeführt hat. Jedenfals hält er den Zusatz von kaustischem Natron allein, um die Alkalität zu erhalten, für besser als den Kalkzusatz, Sodazusatz etc., welcher in gewissen Jahrgängen von manchen Fabrikanten angewendet wird. (J. des fabr. de sucre 19. 33; Ztschr. d. V. f. Rübenzucker-Ind. 1878. 818.)

O. Korschelt, Ueber *Sake, das alkoholische Getränk der Japaner*. Dasselbe wird aus Reis bereitet und ist ein bierähnliches Getränk. Vf. beschreibt die Einrichtung der Brauereien und die Bereitung: 1. Bereitung von „Koji", 2. Bereitung von „Moto", 3. Maischen u. Gähren, 4. Pressen und Klären. (Pol. J. 230. 76.)

Ueber die Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe,

von

Carl Zulkowsky.

(Schluss.)

D. Leukorosolsäure.

Schon bei der Angabe der Trennungsoperation wurde erwähnt, dass die 3. Fraction aus hellrothen Krystallen bestand, die sich als Leukoproducte erwiesen.

Durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 50 Volumprocent erhält man nur eines derselben, nämlich die Leukoverbindung der metallisch grünen Rosolsäure. Das andere Leukoproduct ist in viel geringerer Menge vorhanden, gegen Luftsauerstoff empfindlicher, daher leicht erklärlich, warum nur eine dieser Substanzen in reinem Zustande erhalten werden kann.

Die Elementaranalyse des gereinigten Präparates ergab die Formel $C_{20}H_{18}O_3$.

Ich habe versucht, diese Lenkorosolsäure in alkalischer Lösung mit mangansaurem Kali zu oxydiren. Es wird in der That, wie schon Gräbe und Caro nachgewiesen, keine Rosolsäure, sondern ein ganz anderer Körper erhalten.

Dieser ist in Weingeist von 60 Volumproc. weitaus löslicher als Rosolsäure; seine Lösung ist tief rothgelb gefärbt und nimmt durch Alkalien eine violetrothe Färbung an. Sie setzt beim Verdunsten keine Krystalle, sondern ein amorphes hellrothes Pulver ab.

Dieser Körper wurde nicht weiter untersucht.

E. Harzartiger Bestandtheil (Pseudorosolsäure).

Wie Eingangs erwähnt, bildet dieser Körper den Hauptbestandtheil des Corallins; die genaue Kenntniss desselben ist daher für die Theorie des Kolbe-Schmitt'schen Verfahrens vom höchsten Belange.

Es war mir unmöglich, ein Corallin zu erzeugen, welches nicht grosse Mengen dieses Körpers enthalten hätte, obwohl ich die Methode der Darstellung nach allen Richtungen modificirte.

Dieser Körper stellt im frischen Zustande eine compacte, mehr oder weniger röthlich gefärbte Masse dar, welche sehr leicht schmilzt und hierbei eine röthere Farbe annimmt. Beim Liegen an der Luft wird seine Farbe immer dunkler und es macht sich ein metallisch grüner Flächenschimmer bemerkbar. Dieser Körper ertheilt dem Corallin die harzartige Beschaffenheit.

Alkalien liefern violetrothe Lösungen, welche durch Ferrocyankalium oder mangansaures Kali eine solche Farbentiefe erlangen, wie ich sie noch an keinem Körper beobachten konnte. Behandelt man alkalische Lösungen mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in der Hitze und bei Luftabschluss, so fällen Säuren aus der reducirten Lösung diesen Körper in reinerem Zustande in Form weisser Flocken, die sich ebenfalls harzartig zusammenballen.

Die Analysen, die ich mit dieser Substanz vornahm, lieferten, wie zu erwarten war, keine genügende Uebereinstimmung, wohl aber das Oxydationsproduct. Dasselbe lässt sich leicht auf folgende Weise erhalten:

Man löst den harzartigen Körper in Kalilauge, verdünnt diese Lösung ziemlich stark und setzt derselben auf einen Theil des Harzes so viel mangansaures Kali zu, als man aus 0,96 Thln. übermangansaurem Kali erhalten kann.

Das letztere bereitet man sich, indem man einer Lösung von einem Moleküle $KMnO_4$ ein Molekül KHO und unter Umschütteln so viel Weingeist zusetzt, bis die Flüssigkeit grün geworden.

Beim Zusammenmischen der beiden Lösungen findet die Oxydation momentan unter wahrnehmbarer Erwärmung und massenhafter Abscheidung von Manganoxyd statt. Nach etwa einer halben Stunde wird etwas Weingeist zugegossen, um einen etwaigen Ueberschuss von mangansaurem Kali zu beseitigen, und die Flüssigkeit abfiltrirt. (Diese Oxydationsmethode wendet Baeyer für das Phenol-Phtalidin an. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876. 1235.)

Das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt, wodurch ein hellziegelrother, flockiger Niederschlag entsteht, der beim Erwärmen auf etwa 90° C. compacter und dunkler wird.

Wird derselbe abfiltrirt, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet, so erhält man ein wie Calcothar aussehendes, stark abfärbendes amorphes Pulver, das sich in Weingeist mit tief braungelber Farbe löst. Alkalische Substanzen bewirken violetrothe Färbungen von enormer Farbentiefe.

Dieser Körper kann bis 140° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen, er besitzt also nicht mehr die harzartige Beschaffenheit der ursprünglichen Substanz und zeigt im compacten Zustande das Aussehen des Corallins, d. h. einen grünen Metallglanz.

Er ist ein wirklicher Farbstoff u. liefert auf gebeizte Schafwolle orangegelbe Farbentöne, welche den mit Orlean erhaltenen täuschend ähnlich sind.

Bereitet man sich eine weingeistige Lösung dieser Substanz von so geringer Concentration, dass durch Wasser keine Fällung entsteht, so zeigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit — namentlich im auffallenden Sonnenlichte — eine deutliche chamoisfarbige Fluorescenz. Alle diese Eigenschaften stimmen auffallend überein mit denjenigen, welche BAEYER für die Verbindungen des Phtalideïns mit Phenolen angiebt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876. 1237) und deren Aehnlichkeit mit Rosolsäure derselbe ausdrücklich hervorhebt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass es mir vor der Hand nicht gelang, ein krystallisirendes Bromsubstitutionsproduct zu erhalten, während BAEYER die Existenz eines solchen anführt. Das von mir erhaltene Bromderivat löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe, während BAEYER's Präparat eine blaue Lösung geben soll.

Dass aber dieser Farbstoff jedenfalls in die Gruppe der Baeyer'schen Körper gehört, dafür spricht auch noch das Ergebniss der Elementaranalyse.

Die bei 100° C. im Vacuum getrocknete Substanz hat die Formel $C_{20}H_{14}O_4$.

Obwohl man bei amorphen Körpern wie dieser keine Garantie für ihre Reinheit hat, so muss die Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung mit dem Phtaleïn und Phtalideïn des Phenols dennoch sehr überraschen, und man wird nicht leicht geneigt sein können, dieselbe als ein Spiel des Zufalles anzusehen.

EMIL und OTTO FISCHER sind der Ansicht, dass bei dem Rosolsäureprocesse die nascirende Kohlensäure nach Art der Baeyer'schen Synthesen wirken dürfte, z. B.:

$$CO_2 + 3\,C_6H_6O = 2\,H_2O + C_{19}H_{14}O_3$$
Phenol — Rosolsäure.

Wie das Kohlenoxyd Farbstoffe der Rosanilingruppe hervorbringen könnte, wird auf sehr gezwungene Weise gedeutet. (Man lese hierüber die Angaben HUNTS, Chem. News 27. 224.)

Jetzt wo es erwiesen ist, dass das Corallin einen Körper enthält, welcher nicht der Rosanilingruppe, sondern höchst wahrscheinlich der Phtaleïn- oder Phtalideïngruppe angehört, so unterliegt es wohl keinem Anstande anzunehmen, dass dieser durch das nascirende Kohlenoxyd hervorgebracht wird.

Wenn dem Oxydationsproducte der Pseudorosolsäure wirklich obige Formel zukommt, so ist wohl mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die letztere um 2 H mehr enthält, somit nach der Formel $C_{20}H_{16}O_4$ zusammengesetzt ist.

Die Entstehung einer Verbindung dieser Zusammensetzung aus Phenol durch nascirendes Kohlenoxyd geht ungezwungen aus folgender Gleichung hervor:

$$3(C_6H_6O) + 2\,CO = C_{20}H_{16}O_4 + H_2O.$$

Zum Schlusse möchte ich noch des Umstandes erwähnen, dass wir fast für alle im Vorhergehenden angegebenen Verbindungen keine passenden bezeichnenden Namen besitzen.

So lange man nur ein Rosanilin und seine Isomeren kannte, war dieser Name ausreichend, heute ist er es nicht mehr, wo die Existenz einer homologen Verbindung dargethan ist. Der Name Rosolsäure für die correspondirenden Oxydverbindungen ist ganz unpassend, weil dieselben keine Säuren sind, nicht einmal die Rolle von Säuren spielen. Derselbe wurde irrthümlich in die Literatur für eine Verbindung eingeführt, die mit RUNGE's Verbindung schwerlich identisch ist.

Die Bezeichnung Aurin wäre nur dann statthaft, wenn es zweifellos nachgewiesen wäre, dass diese Verbindung mit einer der von GRÄBE und CARO oder von mir dargestellten Rosolsäure identisch ist.

Während der Drucklegung dieses Berichtes fanden E. und O. Fischer, dass dem Aurin nicht die Formel $C_{20}H_{14}O_3$, sondern $C_{19}H_{14}O_3$ zukommt; somit thatsächlich mit einer von mir isolirten Verbindung übereinstimmt. Es unterliegt also keinem Anstande, den Namen Aurin anstatt Rosolsäure zu adoptiren.

Dass der Name Pseudorosolsäure noch viel weniger gut gewählt erscheint, ist nunmehr selbstverständlich, wie überhaupt diese Bezeichnung viel eher dem Oxydationsproducte gebühren würde. Hoffentlich werden später gründlichere Untersuchungen dieser Körper darthun, in welche Gruppe dieselben definitiv einzureihen sind, und dann wird sich eine passende Bezeichnung wohl ohnehin von selbst ergeben.

Meine Untersuchungen über die Bestandtheile des Corallins wurden vor der Hand nicht weiter ausgedehnt, weil durch dieselben — wie ich glaube — die Hauptfrage genügend beantwortet erscheint; doch bin ich gewillt, die isolirten Körper gründlicher zu studiren, als es jetzt geschehen konnte. Insbesondere habe ich Vorbereitungen getroffen, die Kohlenwasserstoffe aus diesen Verbindungen darzustellen. Ein Vorversuch mit Leukaurin hat es wahrscheinlich gemacht, dass eine totale Reduction mit Zinkstaub gelingen dürfte, was bisher mit Aurin selbst nicht gelingen wollte. (Wien. Sitzungsber. 77. II. 334; Ann. Chem. 194. 109.)

Ueber die thermische Bildung der Verbindungen des Kohlenoxydes mit anderen Elementen,

von

Berthelot.

Das Kohlenoxyd verbindet sich mit den Elementen nach der Art des Wasserstoffes, indem es mit denselben Oxyde, Chloride, Sulphide etc. bildet, nämlich Kohlensäure, Kohlenoxychlorid, Kohlenoxysulphid etc., und deshalb hat man dem Radical CO auch den Namen Carbonyl gegeben. Vf. hat sich mit der Bestimmung der Bildungswärme dieser Verbindungen beschäftigt.

1. *Chlor.* — Das Kohlenoxychlorid wurde durch eine verdünnte Kalilösung, welche in dem calorimetrischen Gefässe enthalten war, absorbirt. Man maass die dabei frei gewordene Wärme und bestimmte dann das in der Flüssigkeit gebundene Chlor. Die Gewichte der durch Kali absorbirten Verbindung bei 4 verschiedenen Versuchen betrugen: 1,154, 1,131, 1,739 und 1,192 g. Die entwickelte Wärme wurde bei 20° im Mittel für COCl = 49,59 gefunden: +56,1 Cal., woraus sich ableitet:

COCl Gas + HO + Wasser = CO_2 gelöst + HCl gelöst	+ 32,3
C (Diamant) + O + Cl = COCl Gas	+ 32,3
Oder für $C_2 + O_2 + Cl_2$	+ 44,6
CO + Cl = COCl : + 9,4; oder $C_2O_2 + Cl_2$ . . .	+ 18,8

Vf. hätte gewünscht, hierbei auch die Bildungswärme des Kohlenoxybromides zu bestimmen, dessen Existenz vor längerer Zeit bekannt geworden ist; allein es war ihm unmöglich, auch nur die geringste Spur von dieser Verbindung zu erhalten, indem er ein Gemenge von Brom und Kohlenoxyd dem Sonnenlichte aussetzte, sei es einige Stunden lang, sei es selbst mehrere Monate hindurch. *

---

*In einen mit trocknem und reinem Kohlenoxyde gefüllten Ballon brachte man ein zugeschmolzenes Fläschchen, welches eine abgewogene Menge von reinem und trocknem Brom enthielt, und zwar ungefähr so viel, als der Hälfte des Kohlenoxydes äquivalent war. Man schloss den Ballon vor der Lampe und brach darauf das Fläschchen entzwei. Selbst nach einer mehrere Monate dauernden Exposition im Sonnenlichte beobachtete man beim Oeffnen des Ballons eine Zunahme der Spannung,

2. *Schwefel.* — Man liess das gasförmige Kohlenoxysulphid durch Kalilauge absorbiren, jedoch mit der Vorsicht, das calorimetrische Gefäss zuvor mit Stickstoff zu füllen und den gasförmigen Inhalt desselben nach dem Versuche durch dasselbe Gas wieder zu entleeren; ohne diese Vorsicht könnte einerseits der Sauerstoff der Luft interveniren und andererseits würde sich die Reaction des Alkalis auf das darüber befindliche Gas unbegrenzt verlängern. Verfährt man aber in der angegebenen Weise und schüttelt gut um, so vollzieht sich die Absorption gut (in 15—20 Minuten) und der Versuch gelangt zu einem glatten Abschlusse. Man hat bei der Rechnung die Annahme zu Grunde gelegt, dass das Kohlenoxysulphid durch Kali nach der Gleichung $COS + 2KO = CO_3K + KS$ zersetzt wird. Dass dies wirklich der Fall ist, wurde durch zwei thermische Versuche verificirt: der erste besteht darin, zu der Flüssigkeit bald nach der Reaction eine äquivalente Menge Essigsäure zu fügen und die entwickelte Wärme zu messen. Man leitet aus dieser Zahl die durch die Reaction der verdünnten Kalilauge auf die derivirenden Producte des Oxysulphides entwickelte Wärme ab. Diese Versuche ergaben +13,6 und +14,0, im Mittel +13,9, was genau der Summe (10,1 + 3,8) der Neutralisationswärmen der in der Kalilauge gelösten Kohlensäure u. des Schwefelwasserstoffes entspricht. Grösserer Sicherheit wegen setzte man der vorigen Flüssigkeit noch eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei hinzu, um den Schwefelwasserstoff in Schwefelblei zu verwandeln und maass die entwickelte Wärme: Man fand bei zwei Versuchen +6,8, d. i. genau die Differenz zwischen der Bildungswärme des Bleiacetates, +6,5, und des Schwefelbleies, +13,3, aus Bleioxyd. Diese letztere Verification ist völlig entscheidend. Das Gewicht des absoluten Oxysulphids berechnet sich, indem man in einem Theile der Flüssigkeit nach Zusatz von verdünnter Essigsäure durch eine titrirte Jodlösung den Schwefelwasserstoff bestimmt. Bei drei Versuchen wurde dieses Gewicht gefunden: +0,524, +0,592, +0,548. Die durch die Reaction von Kohlenoxysulphid auf Kalilauge entwickelten Wärmemengen waren entsprechend: +24,22, +23,90, +24,01: im Mittel +24,04. Hieraus berechnet sich:

COS Gas + HO + Wasser = CO_2 gelöst + HS gelöst . .	+10,1
C (Diamant) + O + S fest = COS Gas + 9,4; für $C_2 + O_2 + S_2$	+19,6
CO + S fest = COS Gas	— 3,1
CO + S Gas = COS Gas: —1,8; für $C_2O_2 + S_2$ Gas . . .	— 3,6

Diese letztere Zahl ist negativ; dies entspricht der geringen Beständigkeit des Kohlenoxysulphides. Seine Umwandlung in Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure $2C_2O_2S_2 = C_2S_4 + C_2O_4$ entwickelt bei gewöhnl. Temperatur ca. +40,0. Man weiss, dass diese Reaction bei Rothglühhitze leicht eintritt.

3. Vergleichung der Verbindungen des Kohlenoxydes und des Sauerstoffes mit den vorhergehenden.

$C_2 + O_2 = C_2O_2$ entwickelt nach früheren Versuchen des Vfs. +68,2. Hiernach hat man:

$C_2O_2 + O_2$ . . .	+68,2	$H_2 + O_2 = H_2O_2$ Gas .	+59,0
$C_2O_2 + S_2$ Gas . .	— 3,6	$H_2 + S_2$ Gas $= H_2S_2$.	+ 7,2
$C_2O_2 + Cl_2$ . . .	+18,8	$H_2 + Cl_2 = H_2Cl_2$ . .	+44,0

Die relative Ordnung der thermischen Entwickelungen ist dieselbe, aber nicht ihre absolute Grösse und auch nicht ihre Differenzen. Die Wärmemengen, welche

---

welche genau der Tension des Bromdampfes bei der entsprechenden Temperatur entsprach. Indem man mit Quecksilber schüttelte, ergab sich wieder genau das ursprüngliche Volum des Kohlenoxydes. Diese Resultate sind ganz glatt und leicht zu constatiren. Die Beobachtungen von SCHIEL (1864. 750), welcher geglaubt hat, Spuren von Verbindung wahrgenommen zu haben, müssen durch die Anwesenheit von Wasser oder durch irgend welche Verunreinigung des Broms erklärt werden.

durch die Verbindung des Kohlenoxychlorides und Kohlenoxysulphides entwickelt werden, sind geringer als die Wasserstoffes, was auch ihrer geringeren Beständigkeit entspricht. (C. r. 87. 571.)

Verschiedene thermische Bestimmungen,

von

BERTHELOT.

1. *Borsäure.* — Vf. hat gefunden:

$BO_3,3HO$ (62 g) + 200 H_2O_2 bei	14,7°	—4,90
„ „ „	13,5°	—4,73
	Mittel	—4,81 bei 13,6°.

Dieselbe Säure bei 13,5° in NaO (1 Aeq. = 2 l) gelöst nach äquivalenten Mengen entw. + 5,3
Dies beträgt für die gelöste Säure . . . . . +10,10

ein Werth, welcher mit des Vfs. Versuchen und denen von THOMSEN über die Neutralisationswärme der Borsäure durch Natron unter gleichen Aequivalent- und Concentrationsverhältnissen übereinstimmt.

Andererseits:

BO_3 wasserfrei gelöst in NaO (1 Aeq. = 4 l) in äquivalenten Mengen entwickelt bei 13,5° . . . . . +13,73.

Um zu entscheiden, ob die Borsäure unter diesen Umständen sofort ihren definitiven Zustand annimmt und nicht etwa zuerst in einen Zwischenzustand, ähnlich dem der Metaphosphorsäure, übergeht, wurde der Lösung sofort 1 Aeq. Salzsäure hinzugefügt. Die Differenz zwischen dem beobachteten thermischen Effecte und der Bildungswärme des Chlornatriums ergab die Bildungswärme des Natriumborates: +10,09, also einen Werth, welcher genau mit dem vorigen übereinstimmt. Nichts deutet also darauf hin, dass unter den Versuchsbedingungen ein derartiger Zustand eintritt.

Aus den obigen Zahlen leitet man ab:

BO_3 + 3 HO flüssig = BO_3,3 HO krystallisirt . . . . . +8,4
BO_3 + 3 HO fest = BO_3, 3 HO, krystallisirt: +6,3, also + 2,1 für HO,

Werthe, welche zwischen denen der Hydratationswärme der festen Schwefelsäure (+9,9) oder Phosphorsäure (+4,7 × 3) und denen der festen Salpetersäure (+1,1) oder Jodsäure (+0,8) stehen.

2. *Chromsaures Natron.* — Vf. fand:

CrO_4Na im Vacuum in der Kälte getrocknet, 1 Thl. +40 bis 80 Thle. Wasser bei 10,5° entwickelt	+1,08 u. +1,06
„ getrocknet bei 150°	+1,20
„ geschmolzen bei Rothglühhitze	+1,68
Diese letztere Probe zeigte Spuren von Zersetzung.	
CrO_4Na,4HO (1 Thl. in 50 Thl. Wasser) bei 11°	—3,81
„ andere Darstellung	—3,78
CrO_4Na,10HO fest (1 Thl. in 40 Thln. Wasser) bei 10,5°	—7,90
Dieselbe Verbindung flüssig im Zustande der Ueberschmelzung . . .	—1,745

Die spec. Wärme dieses geschmolzenen Hydrates: 0,68 zwischen 48,5° und 10,5°, also für 1 Aequivalent: 115,7, ist um etwas mehr als die Hälfte höher als die spec. Wärme des festen Salzes (ungefähr 72 nach der Rechnung). Man leitet aus diesen Zahlen ab:

Die Verbindung mit Wasser

CrO_4Na + 4HO flüssig . .	+4,9;	Wasser fest . .	+2,0
CrO_4Na + 10HO „ . .	+9,0;	„ „ . .	+1,9

Man sieht, dass die Bildungswärme des zweiten Hydrates aus dem ersten und Wasser nahezu der Schmelzungswärme des Wassers gleichkommt.

Die Schmelzungswärme von CrO_4Na, 10HO bei 10,5° ist gleich +6,16 Cal.; sie steigt auf +6,70 bei 23° und ist geringer als die des in dem Salze enthaltenen Wassers.

3. *Natriumdiacetat.*

$C_4H_4O_4$,$C_4H_3NaO_4$ (1 Thl. + 50 Thle. Wasser) bei 23° . . +1,87,

woraus folgt:

$C_4H_4O_4$ flüssig + $C_4H_3NaO_4$ entwickelt . . .	+2,6
$C_4H_4O_4$ fest entwickelt	+0,1,

ein Werth, der bedeutend niedriger ist als die Bildungswärme des Triacetates: +5,5, hieraus erklärt sich die Leichtigkeit, mit welcher letzteres entsteht.

4. *Jodsilicium.* — Mit einigen Grammen Jodsilicium, welche Vf. von Friedel erhalten hatte, hat er die Wärmemenge bestimmt, welche bei der Reaction dieses Körpers auf Wasser (300 Thle.) frei wird:

SiJ_4 + 4HO + Wasser = SiO_4 gelöst + 4HJ gelöst . . +85,7 u. +85,8,

eine Wärmemenge, welche derjenigen sehr nahe steht, die durch Einwirkung von Wasser auf Bromsilicium und auch auf Aluminiumbromid und -jodid frei wird. Daraus leitet Vf. mit Hülfe schon bekannter Thatsachen ab:

Si + J_4 Gas = SiJ_4 fest . . +58,0.

Das ist genau die auf Grund von Analogien voraus erwartete Zahl (C. r. 86. 924). Es erklärt sich hieraus die leichte Verbrennbarkeit des Jodsiliciums.

5. *Erdphosphate.* — Es wurden die Wärmemengen bestimmt, welche frei werden, wenn man gelöste Phosphorsäure mit den drei alkalischen Erden in gelöstem Zustande nach steigenden Aequivalenten der letzteren verbindet:

PO_5H_3 (1 Aeq. = 6 l) bei 16°

+CaO gelöst	+14,8	+SrO gelöst	+15,05	+BaO gelöst	+15,0*
+2CaO „	+24,5	+2SrO „	+25,3	+2BaO „	+25,4
+3CaO „	+29,2—30,4	+3SrO „	+30,3	+3BaO „	+30,4
4. u. 5. CaO dazu	+06 ungef.?	4. u. 5. SrO dazu	+0,7 ungef.	4. u. 5. BaO dazu	+0,6 ungef.

Diese Zahlen folgen einer absteigenden Progression: sie sind für die drei alkalischen Erden analog, aber ein wenig kleiner als für Kali und Natron von 2 und besonders von 3 Aequivalenten an.

Joly hat in dem Laboratorium des Vfs. eine eingehende Untersuchung dieser Reactionen begonnen und erkannt, dass die gefällten Erdphosphate sogleich Wasser fixiren und krystallinisch werden unter Entwickelung neuer Wärmemengen, Erscheinungen, welche eine bedeutungsvolle Rolle bei den Wechselwirkungen spielen. Der Genannte wird seine Resultate nächstens veröffentlichen. (C. r. 87. 573.)

---

*Diese Zahlen müssen an Stelle derjenigen gesetzt werden, welche Vf. mit Louguinine über die Bildungswärme der Bariumphosphate früher gegeben hat (Ann. Chim. Phys. [5] 9. 33), da bei der Berechnung der letzteren Fehler begangen sind.

Kleine Mittheilungen.

Ueber einige neue Platinverbindungen, „Knallplatine", von E. v. Meyer. Trotz der zahlreichen Untersuchungen ausgezeichneter Forscher über stickstoffhaltige Platinverbindungen, sog. Platinbasen können doch innerhalb dieser interessanten Körperklasse Lücken nicht in Abrede gestellt werden. Die am genauesten untersuchten Verbindungen dieser Art enthalten auf 1 Atom Platin 2 resp. 4 Atome Stickstoff, wie z. B. die beiden Chloride $Pt\frac{NH_3Cl}{NH_3Cl}$ und $Pt\frac{NH_3NH_3Cl}{NH_3NH_3Cl}$. Im Folgenden sei die Aufmerksamkeit auf solche Körper gelenkt, welche auf 1 Atom Platin 1 Atom Stickstoff enthalten, Verbindungen, welche aus dem Platinsalmiak durch Zersetzung mit Kalilauge hervorgehen. Anknüpfend an spärliche Angaben von Proust und Doebereiner (aus dem ersten Decenium unseres Jahrhunderts), hat Vf. die Einwirkung von Kalihydrat auf das Platinchlorid-Chlorammonium, $PtCl_4(H_4NCl)_2$, genauer untersucht. Nach den Angaben beider Forscher entsteht hierbei ein strohgelbes, beim Erhitzen explodirendes Pulver, dessen Zusammensetzung nicht näher festgestellt wurde. Doebereiner vermuthet, dasselbe sei eine Verbindung von 3 Atomen Platinoxyd und 1 Atom Ammoniak. Je nach den Bedingungen, welche bei der Einwirkung von Kalilauge auf Platinsalmiak eingehalten werden, entstehen Producte von verschiedener Zusammensetzung. Letztere ist nicht nur von der Menge des angewandten Alkalis, sondern auch von der Art, wie dasselbe zugesetzt wird, abhängig. Die hierbei resultirenden Verbindungen, welche mit dem Collectivnamen „Knallplatine" zu bezeichnen sind, enthalten ausser Platin, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff noch Chlor. — Durch Variiren der Versuchsbedingungen ist es gelungen, vier verschiedene Knallplatine zu gewinnen, welche darin übereinkommen, dass das Atomverhältniss von Platin zu Stickstoff 1 : 1 ist, welche aber im Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt, namentlich aber im Chlorgehalte divergiren.

In Bezug auf die Details der Untersuchung verweist Vf. auf deren baldige Publication (im J. f. prakt. Chem.); in Folgendem sind nur die wichtigsten Resultate mitgetheilt.

Bei der Zerlegung des Platinsalmiaks mit überschüssiger, mässig concentrirter Kalilauge in der Siedehitze, gelingt es nicht, allen Stickstoff als Ammoniak auszutreiben. Wie quantitative Versuche gezeigt haben, wird nur die Hälfte des Stickstoffes eliminirt. Die Auffassung des Platinsalmiaks, als einer molecularen Verbindung von Platinchlorid und Chlorammonium $PtCl_4 + 2NH_4Cl$ wird hiernach hinfällig. Bei Anwendung von wenig Kalilauge und langsamem Zusatze derselben gelingt es, eine Verbindung von der atomistischen Zusammensetzung $PtNClO_3H_6$ zu gewinnen, deren Entstehung aus folgender Gleichung erhellt:

$$PtCl_4(H_4NCl)_2 + 5\,KOH = PtNClO_3H_6 + 5\,KCl + NH_3 + 2\,H_2O$$

Diese Verbindung ist ein hellgelbes, beim Erhitzen verpuffendes Pulver, welches in Wasser, sowie in verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich ist (1 Thl. erfordert etwa 2500 Thle. heissen Wassers). — Man sollte nun denken, die Constitution dieses Knallplatins wäre durch die Formel: $Pt(OH)_3NH_3Cl$ auszudrücken; dasselbe wird danach Platinoxydhydrat, $Pt_4O_4H_4$, worin an Stelle eines Hydroxyl der vielen Chloriden der Platinbasen eigenthümliche Atomcomplex $(NH_3Cl)^I$ getreten ist. — Gegen diese einfachste Auffassung spricht das chemische Verhalten der Verbindung, welches dahin führt, das vierfache Moleculargewicht, $Pt_4N_4Cl_4O_{12}H_{24}$, derselben beizulegen; für diese Verbindung sei der Name *Tetrachlorknallplatin* gewählt. 1 Atom Chlor ist in derselben so lose gebunden, dass es überhaupt schwer gelingt, die Reaction von Kalihydrat auf Platinasalmiak bei der Bildung jener Verbindung festzuhalten, sehr leicht geht die Einwirkung weiter und es entstehen chlorärmere Knallplatine (s. unten). Durch Behandeln des Tetrachlorknallplatins mit concentrirtem wässerigen Ammoniak werden zwei oder drei Atome Chlor entzogen, je nachdem man bei gelinder Wärme digerirt oder mehrfach unter Erneuerung des Ammoniaks eindampft. Das vierte Chloratom, welches sehr fest gebunden ist, wird nicht eliminirt. — Ist schon die ursprüngliche Verbindung explosiv, so gilt dies in noch höherem Maasse von den durch Einwirkung von Ammoniak entstehenden. Oxalsäure wird bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure ziemlich leicht von dem Knallplatin oxydirt; aus der Menge hierbei entwickelter Kohlensäure ergiebt sich, dass nur drei Atome Sauerstoff aus jenem abgelöst werden. Auch dies Verhalten ist ein Argument für die obige Molecularzusammensetzung. — Beim Erhitzen des Tetrachlorknallplatins auf 150° werden genau 4 Mol. Wasser ausgetrieben; bei höherer Temperatur tritt unter Entbindung von Stickstoff und unter Bildung von Wasser und Salzsäure Verpuffung ein.

Die Existenz von drei anderen Knallplatinen, welche zu der, 4 Atome Chlor enthaltenden Muttersubstanz in einfacher Beziehung stehen, ist ein weiteres Argument für die Richtigkeit der obigen Molecularformel. Durch Ersatz eines Chloratoms mittels Hydroxyls entsteht aus dem Tetrachlorknallplatin das *Trichloroxyknallplatin*, $Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{12}H_{24}$, welches der Mutterverbindung deutlich ähnlich ist. Durch Behandeln mit Ammoniak werden daraus nur 2 Atome Chlor eliminirt und durch Amid substituirt. Oxalsäure entzieht dem Trichloroxyknallplatin ebenfalls 3 Atome Sauerstoff. Auch die Functionen der Stickstoffatome scheinen verschiedenartig zu sein, wie daraus hervorgeht, dass durch Erhitzen im Wasserstoff nur 2 Atome Stickstoff als Ammoniak abgeschieden werden, die beiden anderen als Stickgas entweichen.

Das dritte Knallplatin enthält nur zwei Atome Chlor; es besitzt die Zusammensetzung $Pt_4N_4Cl_2O_{12}H_{22}$: man kann annehmen, dass sich zuerst *Dichlordioxyknallplatin*, $Pt_4N_4Cl_2(OH)_2O_{12}H_{24}$, bildet, welches unter Verlust von 2 Mol. Wasser in die kurz Dichlorknallplatin zu nennende Verbindung von obiger Zusammensetzung übergeht. Diese verhält sich gegen Oxalsäure, sowie beim Erhitzen auf 150°, wie das Trichloroxyknallplatin; ein Atom Chlor ist in ihr fester gebunden als das zweite. Durch Erhitzen im Wasserstoff werden 3 Atome Stickstoff im Ammoniak eliminirt.

Das vierte Knallplatin ist nach seiner Zusammensetzung: $Pt_4N_4Cl(OH)O_{12}H_{22}$, *Chloroxyknallplatin* zu nennen. Dasselbe verliert beim Erhitzen 4 Mol. Wasser; es wird von Oxalsäure kaum angegriffen. Durch Wasserstoff werden nur 2 Atome Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden.

Wenn auch nach den obigen Mittheilungen die Molecularzusammensetzung der Knallplatine als festgestellt zu betrachten ist, so gilt doch nicht das Gleiche von deren rationeller Zusammensetzung. Die Erfahrungen über die verschiedenen Functionen der Chlorsauerstoffstickstoff-Atome genügen noch nicht, einen tieferen Einblick in die chemische Constitution der merkwürdigen Körper zu gewinnen. Es ist wohl möglich, Formeln für dieselben aufzustellen, welche eine ungefähre Vorstellung von ihrer näheren Zusammensetzung geben, welche aber doch nicht allen Anforderungen genügen. Man erkennt aus den obigen Mittheilungen, dass in dem Gebiete der anorganischen Chemie Verbindungen vorkommen, deren chemische Constitution völlig im Dunkel liegt, da es an geeigneten Methoden gebricht, dieselbe aufzuklären. Solche Probleme aus der anorganischen Chemie haben sicherlich ein ebenso hohes Interesse zu beanspruchen, wie so viele in die Chemie der Kohlenstoffverbindungen einschlagende Probleme. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 44.)

Untersuchung der Milch auf Stärkemehl, von H. Hager. Bezug nehmend auf eine frühere Mittheilung von Puchot über das Jod als Reagens auf Stärke (1876. 649) weist Vf. darauf hin, dass er bereits im J. 1869 auf das eigenthümliche Verhalten der Milch gegen Jod aufmerksam gemacht hat. Wenn nämlich eine Milch mit Stärkemehl versetzt ist, so giebt sie auf Zusatz von Jod anfänglich keine Reaction, weil die Lactoproteïnkörper die Eigenschaft besitzen, sich schnell mit freiem Jod zu verbinden u. Jodlösung zu entfärben. Erst nach Sättigung der Milch wird weiter zugesetztes Jod für die Reaction auf Stärkemehl disponibel. Man muss deshalb zuerst soviel Jod hinzufügen, dass die Milch gelb gefärbt erscheint, dann tüchtig umschütteln, einige Minuten warten und, sobald wieder Entfärbung eingetreten ist, den Jodzusatz erneuern. Dies wiederholt man, bis entweder die Milch gelb gefärbt erscheint oder sich blaue Jodstärke dem Auge zu erkennen giebt. Ist der Milch Stärkemehl kalt eingerührt, so setzt sich dieses in der Ruhe zu Boden und kann dann leicht gesammelt und bestimmt werden. (Pharm. Centralh. 19. 371.)

Assimilation des Natrons durch die Pflanzen; von Dehérain. Vf. hat durch Versuche die Bedingungen festzustellen gesucht, welche den Eintritt des Natrons aus dem Boden in die Pflanzen verhindern. Die Versuche wurden mit Bohnen angestellt, die in Wasser wuchsen. Wenn man denselben blos Chlornatrium bietet, so tritt stets eine kleine Menge ein; wenn man dagegen das Salz mit anderen Salzen gemischt giebt, dann dringt nur noch etwas ein, wenn es in beträchtlicher Menge zugegen ist. So kann man, wenn man eine Bohne in eine Lösung setzt, die im Liter 1 g Seesalz enthält, das Natron in der Asche der Pflanze finden; man findet aber keins in den Aschen einer Bohne, die in eine Lösung gebracht ist, welche 1 g Kochsalz, 1 g salpetersauren Kalk und 1 g salpetersaures Kali enthält. Das Natron dringt in geringer Menge in eine Bohne, welche in eine Lösung von 4 g Kochsalz, 1 g salpetersauren Kalk und 1 g salpeters. Kali gesetzt war, aber die Assimilation des Natrons erfolgt viel schneller, wenn die Bohne in eine Lösung taucht, welche nur 4 g Kochsalz im Liter enthält; in diesem letzteren Falle stirbt die Pflanze sehr schnell, während sie mehrere Tage in der Flüssigkeit lebt, welche ausser den 4 g Kochsalz salpetersauren Kalk und Kali enthält.

Die Bohnen, die in gewöhnliche Erde gepflanzt werden, nehmen nur Natron auf, wenn dieses in bedeutender Quantität enthalten ist, und dann stirbt die Pflanze. Die Dosis, welche ausreicht, um eine in einem Blumentopfe eingepflanzte Bohne sterben zu lassen, ist ganz ungenügend, um in eine Bohne einzudringen, welche in offener Erde gesät ist; das Kochsalz verbreitet sich im Boden u. dann befindet es sich nicht mehr in genügender Menge im Verhältniss zu den anderen gelösten Substanzen, um absorbirt werden zu können. Vf. meint, dass, wenn die Pflanzen für gewöhnlich kein Natron aufnehmen, der Grund hierfür einfach der ist, dass diese Basis sich im Boden nicht in hinreichender Menge vorfindet, um über die anderen Substanzen vorzuherrschen, mit denen es gemischt ist, eine für seine Assimilation unerlässliche Bedingung.

Wenn die Diffusionserscheinungen ausreichen, um das Eindringen des Natrons zu erklären, wenn dasselbe der Pflanze in beträchtlicher Menge geboten wird, wenn sie weiter ausreichen, um zu begreifen, dass in den Pflanzen sehr kleine Mengen von Natron existiren, die leicht durch die Färbung der Flammen zu erkennen sind, aber zu gering, um durch gewöhnliche Reagentien erkannt zu werden, so erklären dieselben Diffusionserscheinungen nicht mehr, warum das Natron leichter eindringt, wenn es der Pflanze geboten wird, ohne mit anderen Salzen gemischt zu sein.

Um zu erklären, wie das Kochsalz leichter assimilirt wird, wenn es allein ist, als wenn es sich mit anderen Salzen gemischt findet, hat Vf. die Versuche von Böhm über das Keimen der Bohnen wiederholt. Der Letztere hatte gefunden, dass die in destillirtem Wasser eingepflanzten Bohnen klein bleiben, sie können die in den Cotyledonen aufgespeicherten Reservestoffe nicht verwerthen;

dies ist aber nicht mehr der Fall, wenn sie in gewöhnlichem Wasser cultivirt werden, welches Kalksalze enthält. Verf. hat weiter gefunden, dass die Cotyledonen sich entleeren, wenn die Bohne in Wasser cultivirt wird, das Kochsalz in Lösung enthält. In diesem Falle wird also das Kochsalz verwerthet, und Vf. glaubt, dass dies der Grund seiner schnelleren Assimilation ist. Um sich dessen zu vergewissern, setzte er Bohnen, die anfingen sich zu entwickeln, in eine verdünnte Lösung von Kochsalz, bestimmte das Volumen dieser Lösung nach einigen Tagen und dosirte das Kochsalz, das in demselben enthalten ist; es zeigte sich dabei, dass das Salz in grösserer Menge aufgenommen werden kann als das Wasser, was deutlich darauf hinweist, dass es von der Pflanze verwerthet worden, dass es mit ihren Geweben in Verbindung getreten ist. Der Grund, warum das Kochsalz leichter in die Bohne eindringt, wenn es allein ist, als wenn es mit anderen Salzen gemischt ist, ist somit der, dass in diesem besonderen Falle es von der Pflanze verwerthet wird, während dies nicht mehr der Fall ist, wenn ihre Wurzeln sich Salzen von Kalk und Kali gegenüber befinden. (Rev. sc. [2] 8. 259; Naturforscher 11. 407.)

Ueber Rothweinbereitung, von F. Kerlter. Nach den Erfahrungen des Vfs. kann sich der gährende Most unter Umständen bis zu einem solchen Grade erhitzen, dass dadurch die Gährung erheblich geschwächt, oder fast gänzlich aufgehoben wird. Er erklärt diese Erscheinung als eine durch die Effervescenz bewirkte Paralyse der Hefe, die Hefe „versiedet". Die Gefahr schädlicher Erhitzung steht im Verhältnisse zu allen Bedingungen einer intensiveren Gährung namentlich zur Masse der in einem Gefässe gährenden Maische, zur Consistenz des Mostes, zur anfänglichen Temperatur der Maische und derjenigen des Gährlocales. Die Höhe der Temperatur, bei welcher eine nachtheilige Rückwirkung auf die Hefe stattfindet, hängt von vielen Factoren ab, insbesondere von der Dauer ihrer Einwirkung und von der Menge des bereits gebildeten Alkohols, und lässt sich daher nicht genau feststellen. Die Minimalgrenze dürfte in keinem Falle unter 35°, in der Regel aber über 40° liegen. Nach den Versuchen des Vfs. wird die träge gewordene Gährung am wirksamsten durch Zugabe frischer Hefe wieder belebt. Die Kämme wirken durch ihre löslichen Bestandtheile ein wenig gährungshemmend; durch ihre Beschaffenheit vermindern sie aber die Gefahr der erwähnten Ueberhitzung. Diese ist aber viel sicherer zu beseitigen durch Vertheilung der zu vergährenden Maische in kleinere Kufen, fleissiges Untertauchen und Aufrühren der schwimmenden Decke, gute Lüftung des Gährraumes etc. Da die Kämme dem Weine unangenehm schmeckende Stoffe mittheilen, so sind sie unter allen Umständen zu entfernen. (Pol. J. 229. 399.)

Bitter schmeckende Mischung von Borax oder Borsäure mit Salicylsäure, von H. Hager. Vf. fand durch Prüfung mehrerer mit Borax und Salicylsäure versetzter Nahrungsmittel, dass eine Mischung von Salicylsäure mit Borax oder Borsäure einen äusserst bitteren Geschmack besitzt, und dass deshalb die Verbindung dieser beiden als Antiseptica oder Antifermentatoria benutzten Substanzen in Genussmitteln vermieden werden muss. (Pharm. Centralh. 19. 346.)

Technische Notizen.

Apparat zum Auswaschen von Oleomargarin und Butyrin aus dem Nierentalg des Rindes, von J. Jaroslawski. (D. P. 1591. 4. Nov. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1471.)

Verfahren zur Darstellung von schwefliger Säure durch Glühen von schwefels. Zink mit Reductionsmitteln in einem geschlossenen Ofen, von E. A. Parnell. (D. Pat.) Schwefelsaures Zink wird mit Schwefelzink (Blende) gemischt und geglüht, u. zwar wird das Erz in fein vertheiltem Zustande mit conc. Zinkvitriollösung in solchem Verhältniss gemischt, dass das Zink der Blende ungefähr den dritten Theil des im Zinkvitriol enthaltenen ausmacht. Die Mischung wird in einem geschlossenen Ofen erhitzt und die sich entwickelnde schweflige Säure in Schwefelkammern geleitet. Die Zersetzung beginnt schon unter Rohglühhitze. (Ber. Chem. Ges. 11. 1269.)

Verfahren zur Darstellung von Presshartglas, von Fr. Siemens. (D. P.) Das Verfahren besteht darin, dass das Glas zwischen Formen von Metall, Thon und anderen festen Körpern gepresst und dadurch abgekühlt und gehärtet wird. (Ber. Chem. Ges. 11. 1270.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

N°. 50. **Chemisches** 11. December 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermochemische Untersuchungen, von JUL. THOMSEN. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Landauer, Zur Kenntniss der *Absorptionsspectra:* 1. *Absorptionsspectrum des Safranins.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1772.)

Rob. Muencke, *Klemmen mit paralleler Führung für chemische Laboratorien und Gebläselampen für Fettgas.* Anstatt den beweglichen Backen der Klemmen um ein Gelenk gehen zu lassen, ist die Einrichtung so getroffen, dass derselbe sich parallel mit dem festen um eine Schraube bewegen lässt. Derselbe ist entweder gerade gestreckt oder wie der feste winkelig geformt. Die Gebläselampen sind in Rücksicht auf die von LOHSE (S. 96) empfohlene Verwendbarkeit des Fettgases construirt. (Pol. J. **230**. 36.)

3. Anorganische Chemie.

A. Etard, Untersuchungen über die *Sulphate*. Vf. hat eine neue Reihe von gemischten Sesquisulphaten beschrieben (S. 530), welche er durch Abscheidung aus conc. Schwefelsäure erhalten hat. Diese Verbindungen sind nicht die einzigen, welche existiren können, sondern man kann noch erhalten: 1. zahlreiche Körper von der allgemeinen Formel $M_2(SO_4)_3$, NSO_4, nSO_4H_2, welche schon durch einige Ferrosoferridsalze repräsentirt werden; 2. gemischte Sulphate von der Formel $2(SO_4MSO_4N), nSO_4H_2$; 3. einfache oder doppelte u. mehr oder weniger hydratische Salze, welche eigenthümliche Eigenschaften besitzen.

Rosa Ferrosoferridsulphat, $Fe_2(SO_4)_3, FeSO_4, 2SO_4H_2$. Dieses Salz wurde einige Male auf dem Boden der Platinretorten gefunden, welche zur Concentration der Schwefelsäure dienen; man hat es als wasserfreies Ferridsulphat angesehen. Es lässt sich leicht darstellen, indem man in so wenig als möglich Wasser äquivalente Mengen von Ferroso- und Ferridsulphat löst, einen grossen Ueberschuss von conc. Schwefelsäure hinzufügt und ungefähr auf 200° erhitzt. Es ist nothwendig, längere Berührung mit der Luft und die Gegenwart von oxydirenden Verunreinigungen zu vermeiden. Während der Abkühlung des Säurebades setzen sich kleine hexagonale Blätter von Pfirsischblüthenfarbe ab; man reinigt sie durch Absaugen mittels der Pumpe, Waschen mit Eisessig und Trocknen bei 130°. Auf dieselbe Weise erhielt Vf. folgende Salze:

$Cr_2(SO_4)_3, NiSO_4, 2SO_4H_2, 3H_2O$	gelblichgrün
$Cr_2(SO_4)_3, 2SO_4Fe, SO_4H_2, 2N_2O$	braungrün
$Cr_2(SO_4)_3, 2SO_4Cu, SO_4H_2$	asbestähnl. seideglänzende grünl. Nadeln
$Fe_2(SO_4)_3, SO_4Ni, 2SO_4H_2$	gelb und krystallinisch
$Fe_2(SO_4)_3, 2SO_4Mn, 3SO_4H_2$	gut krystall., blassgelbe Nadeln
$Al_2(SO_4)_3, 2SO_4Fe, SO_4H_2$	weiss, hexagonale Blätter
$Al_2(SO_4)_3, 2NiSO_4, SO_4H_2$	gelblich, krystallinisch.

Alle diese Salze, welche in Wasser unlöslich sind, werden dadurch beim Sieden nach einer gewissen Zeit zersetzt. Die obigen Formeln zeigen, dass 1 Mol. Säure in diesen Körpern

1 Mol. von Protosulphat und umgekehrt je nach der Natur des Metalles und der Temperatur ersetzen kann. Das Mangansulphat, welches sich selbst in verschiedenen Verhältnissen mit Schwefelsäure verbindet, giebt im Allgemeinen mehr saure Salze, welche indess schwer zu reinigen sind. Das Chromsalz und das Kupfersalz besitzen eine grosse Neigung, unter verschiedenen Bedingungen zu entstehen. Die gemischten Protosulphate werden dargestellt, indem man die correspondirenden Salze in der geringst möglichen Menge Wasser löst und sie durch einen grossen Ueberschuss von kalter Schwefelsäure fällt. Man erhält auf diese Weise:

$2(NiSO_4ZnSO_4)SO_4H_2$ gelblich;	$2(CuSO_4CoSO_4)SO_4H_2$ rosa
$2(FeSO_4ZnSO_4)SO_4H_2$ rosa	$2(FeSO_4CoSO_4)SO_4H_2$ rosa
$2(CuSO_4ZnSO_4)SO_4H_2$ rosa	$2(SO_4CuNiSO_4)SO_4H_2$ rosa

$(2\,NiSO_4FeSO_4)2\,SO_4H_2$.

Mit den Ferri- und Cuprisulphaten schlägt sich ein krystallinisches ziegelrothes Salz nieder, welches $SO_4CuSO_4Fe, 2\,H_2O$ enthält; bei ziemlich hoher Temperatur verliert es sein Wasser und wird violet: es enthält dann SO_4Fe, SO_4Cu und bewahrt seine Krystallform. Diese Salze werden nicht durch rauchende Salpetersäure, selbst nicht beim Sieden, oxydirt. Man erhält noch nach derselben Methode die Salze SO_4Cu, SO_4Mn, H_2O und $SO_4Cu, SO_4Ni, 3\,H_2O$, beide mikroskopisch. — Indem man an Stelle der vorhergenannten Gemische einfache Salze nimmt, so erhält man leicht die folgenden mono- u. dihydratischen Salze in krystallinischer Form, was man durch Austrocknen nicht erreicht: SO_4Co, H_2O (rosa), $SO_4Ni, 2\,H_2O$ (blassgrün), SO_4ZnH_2O (weiss), SO_4CuH_2O (blassblau). SO_4Fe, H_2O, welches für ein Anhydrosulphat angenommen worden ist, ist schmutzig weiss. Die in conc. siedender Schwefels. gelösten Protosulphate setzen sich in krystallinischem Zustande ab. Auf diese Weise erhält man SO_4Co in hexagonalen Prismen. SO_4Ni ist citronengelb und hat dieselbe Krystallform, aber die Kanten erscheinen unter dem Mikroskope gekrümmt. SO_4Cu bildet schöne grauweisse Prismen, welche stark lichtbrechend sind. Alle diese Körper erscheinen wie ein mehr oder weniger glänzender Sand. Die Nickel- und Kobaltsalze lösen sich in Wasser nur unter langsamer Zersetzung. (C. r. **87**. 602.)

C. Seubert, Ueber einige *Doppelsalze des zweiwerthigen Iridiums.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1761.)

C. Seubert, Ueber das *Atomgewicht des Iridiums.* (Ber. Chem. Ges. **11**. 1767.)

C. Hensgen, *Einwirkung von trockner gasförmiger Salzsäure auf Sulphate.* 4. Mitth.) (vergl. 1877. 243.) Bei diesen Versuchen hat Vf. das Salzsäuregas nicht auf die festen Salze einwirken lassen, sondern dieselben in reiner conc. Salzsäure gelöst. Wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul blieb unzersetzt oder zersetzte sich vielmehr erst bei einer Temperatur, bei der es durch Wasser allein schon zerlegt wird. Das siebenfach gewässerte Salz, $FeSO_4.7\,H_2O$, gab hellgrüne Nadeln von $Fe_2Cl_6.2\,H_2O$ und lebhaft grüne tafelförmige Krystalle von $Fe_2SO_4.6\,H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1775.)

C. Hensgen, *Einwirkung von Salzsäure auf einige Doppelsalze der Schwefelsäure.* Kaliumkupfersulphat, $K_2Cu(SO_4)_2\,6\,H_2O$, giebt mit Salzsäure $K_2CuCl_4.2\,H_2O$, welche Verbindung beim Trocknen über Schwefelsäure in eine braunrothe krystallinische Masse, K_2CuCl_4, übergeht. — Kaliumeisenalaun, $K_2Fe_2(SO_4)_4.24\,H_2O$, giebt gelbrothe Krystalle von $K_4Fe_2Cl_{10}.2\,H_2O$. — Ammoniumeisenoxydulsulphat, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\,6\,H_2O$, geht in ein gelbrothes Krystallpulver von der Zusammensetzung $(NH_4)_4Fe_2Cl_{10}.2\,H_2O$ über. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1778.)

R. Böttger, Ueber *Silberschwamm.* Um ein dem Goldschwamm, wie ihn die Zahnärzte zum Plombiren der Zähne benutzen, ähnliches Silberpräparat zu bekommen, erhitzte Verf. etwas weinsaures Silber auf einem Platin- oder Kupferbleche über der Bunsen'schen Lampe und erhielt so eine aufgeblähte schwammige Masse von metallischem Silber. Mit diesem Präparate plombirte Zähne wurden der Versammlung vorgelegt. (Tagebl. der 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 46.)

R. Böttger, *Lösungsmittel für Platinsalmiak.* Eine Lösung von citronens. Natron ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Platinsalmiak. Es lassen sich mit dieser Lösung andere Metalle sehr leicht und schön galvanisch platiniren. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 46.)

R. Böttger, *Reaction zwischen Zink und salpetersaurem Ammoniak.* Breitet man auf einer Metallplatte eine etwa 1 mm dicke Schicht von einem Gemische aus 8 Thln. salpeters. Ammoniak und 1 Thl. Salmiak aus und darüber eine gleiche von Zinkstaub, so wird durch einen einzigen Tropfen hinzukommenden Wassers die Reaction zwischen diesen Substanzen eingeleitet und die dabei entstehende Wärme ist so gross, dass sich das Zink entzündet. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 46.)

4. Organische Chemie.

O. Hecht und **Jos. Munier,** Ueber *Isoheptylsäure aus β-Hexyljodür.* Um über die Stellung des Jodatomes im Mannithexyljodür einen sicheren Anhaltepunkt zu gewinnen,

verwandelten die Vff. letzteres durch Kochen mit Cyankalium und Verseifung des erhaltenen Nitrites in eine Isoheptylsäure. Unter der Voraussetzung, dass die CO_2H-Gruppe an die Stelle des Jodes tritt, muss der erhaltenen Säure eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen:

$CH_3.CH(CO_2H)CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.CH(CO_2H)CH_2.CH_2.CH_3$.

Im ersteren Falle müsste sie bei der Oxydation Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure, im zweiten Falle Kohlensäure und Propionsäure geben. Die Oxydation wurde mit Chromsäuremischung ausgeführt und ergab neben Kohlensäure Buttersäure und Essigsäure, was für die erste Formel spricht. Die Oxydation verläuft mithin nach der Gleichung

$$C_7H_{14}O_2 + 5O = CO_2 + C_3H_4O_2 + C_4H_8O_2 + H_2O$$

und dem β-Hexyljodür kommt unter der obigen Annahme die Constitutionsformel $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ zu. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1781.)

Rich. Meyer, Ueber *Hydroxylirung durch directe Oxydation*. Vf. Kurzem hat Vf. die Cuminsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Oxypropylbenzoësäure übergeführt, in welcher 1 Wasserstoffatom der Propylseitenkette direct durch Hydroxyl ersetzt ist (S. 632). Es lag unter Berücksichtigung einiger anderen Fälle die Frage nahe, ob nicht vielleicht gerade solche Wasserstoffatome in Hydroxyl überführbar sind, welche eine isolirte Stellung am Kohlenstoffe einnehmen, mit anderen Worten: durch deren Hydroxylirung eine tertiäre Verbindung gebildet wird. Um dieser Frage näher zu treten, hat Vf. das Verhalten der isomeren Buttersäuren untersucht. Nach dem Vorstehenden war die Bildung einer Oxysäure nur von der Isobuttersäure zu erwarten. Die gewöhnliche Säure ist bereits von Berthelot mit Kaliumpermanganat oxydirt worden, wobei Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Propionsäure und eine kleine Menge Bernsteinsäure entstanden. Vf. erhielt, indem er Isobuttersäure mit übermangans. Kalium behandelte, in der That Oxyisobutters. Dieser Fall von Oxydation stellt ein genaues Analogon dar zur Bildung des Triphenylcarbinols durch Oxydation des Triphenylmethans. In beiden Fällen wird ein tertiäres Wasserstoffatom hydroxylirt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1787.)

B. Tollens, Ueber die *specifische Drehung des Rohrzuckers*. 2. Mitth. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1800.)

R. Fittig, Erklärung zur *Harnsäureformel*, gegen Willgerodt. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1792.)

C. Böttinger, Ueber *Acetylenharnstoff*. Vf. erhielt vor einiger Zeit (S. 38) durch Einwirkung von Harnstoff auf Glyoxal bei Gegenwart von Blausäure zwei Körper, welche er mit dem Namen (α-) und (β-) Acetylenharnstoff bezeichnete. Dieselben hatten die gleiche empirische Zusammensetzung, unterschieden sich aber durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und dadurch, dass der eine immer mit weisser, der andere mit gelber Farbe erhalten wurde. Eine genauere Untersuchung hat ergeben, dass diese Verbindungen nicht isomer sind und dass der gelbe Acetylenharnstoff seine Eigenschaft vielleicht einer noch unbekannten Substanz, die ihm in kleiner Menge anhaftet, verdankt. — Mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Röhren auf 125° erhitzt, wird der Acetylenharnstoff vollständig zersetzt. Bei der Oxydation durch übermangansaures Kali entstehen Kohlensäure und Ammoniak. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1784.)

Rich. Meyer und **Joh. Rosicki**, Ueber die *Oxypropylbenzoësäure und ihre Derivate*. Diese Säure, welche Meyer vor Kurzem durch Oxydation der Cumins. erhielt (S. 632), wurde von den Vff. näher untersucht. Sie beschreiben zunächst die vortheilhafteste Weise zur Darstellung der Cuminsäure (aus Cuminol mittels Kaliumpermanganat in der Kälte) und dann die Ueberführung derselben in Oxypropylbenzoësäure. Ein Versuch, letztere direct durch Oxydation des Cuminols mit übermangans. Kalium in der Hitze zu erhalten, ergab ein negatives Resultat. Die Verff. stellten das Barium-, Calcium-, Silber- und Kupfersalz dar. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure geht die Oxypropylbenzoësäure in eine neue viel schwerer lösliche Säure über, deren Schmelzpunkt 160—161° ist, von der Formel $C_{10}H_{10}O_2$, welche eine ungesättigte Verbindung ist und aus der Oxypropylbenzoësäure durch Abspaltung von Wasser entsteht:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\C_3H_6.OH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\C_3H_5\end{matrix}$$

Als Natriumsalz giebt sie mit Natriumamalgam Cuminsäure, und sie dürfte vielleicht als *Propenylbenzoësäure* zu bezeichnen sein. Von dieser Säure wurde der Methyläther dargestellt und zwar erhielt man denselben, als man in eine methylalkoholische Lösung der Methylpropylbenzoësäure Chlorwasserstoff einleitete, wobei unter Abspaltung von Wasser direct der genannte Aether entstand. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1790.)

Aug. Bernthsen und **H. Trompetter**, Ueber *Amidine und Thiamide einbasischer organischer Säuren*. Die grosse Leichtigkeit, mit der die Darstellung der Amidine durch directe Vereinigung von organischen Cyaniden mit Chlorhydraten aromatischer Ammoniakbasen und die Umwandlung derselben in Thiamide gelingt (vgl. Bernthsen 1876. 406; 1877. 583) haben die Vff. veranlasst, zur weiteren Bestätigung der Allgemeinheit der genannten

Methoden noch eine Reihe von bisher nicht bekannten Amidinen und Thiamiden darzu, stellen. Diese sind: Aethenyltolylamidin, Benzenylnaphtylamidin, Aethenylnaphtylamidin-Benzenylamidotolylamidin, Benzenyltoluylenamidin, Benzothiotoluidid, Acetothiotoluidid, Benzonaphtylthiamid, Acetonaphtylthiamid, Benzamidotolylthiamid. (Ber. Chem. Ges. 11. 1756.)

Rob. Schiff, *Synthese der Metanitrozimmtsäure.* Aus Zimmtsäure werden durch conc. Salpetersäure o- und p-Nitrozimmtsäure erhalten. Um die dritte Isomere darzustellen, ging Vf. von dem durch Bertagnini dargestellten Nitrobenzaldehyd aus, welcher bei der Oxydation die gewöhnliche m-Nitrobenzoësäure liefert. Es war vorauszusehen, dass man durch Ersetzung der Aldehydgruppe in jenem mittels der den Zimmtsäurederivaten eigenthümlichen Kohlenstoffkette $-CH=CH-COOH$ zur Metazimmtsäure gelangen würde. Der Versuch hat dies auch bestätigt. (Ber. Chem. Ges. 11. 1782.)

Ost, Ueber die *Pyromekonsäure.* Im Besitze grosser Mengen Mekonsäure, welche der Vf. durch P. S. Smith und G. Delitsch in Edingburg erhalten, hat er eine Untersuchung der noch wenig bekannten Pyromekonsäure begonnen. Diese aus der Mekonsäure durch Abgabe von zwei Molekülen Kohlensäure entstandene, mit der Brenzschleimsäure isomere Verbindung $C_5H_4O_3$ ist eine sehr schwache einbasische Säure; ausser den normalen Salzen $C_5H_3O_2(OMe)$ liefert sie noch saure, $C_5H_3O_3(OMe) + C_5H_4O_3$, welche leicht ein Molekül freie Pyromekonsäure abspalten. Beide Reihen der gut krystallisirenden Salze reagiren alkalisch. Mit Salzsäuregas giebt Pyromekonsäure in ätherischer Lösung eine Doppelverbindung: $C_5H_4O_3.HCl$, mit Schwefelsäure zwei solche: $C_5H_4O_3.SO_2O_2H_2$ und $(C_5H_4O_3)_2.SO_2O_2H_2$, Verbindungen, welche in Berührung mit Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile zerfallen. Salpetersäurehydrat verwandelt die in Eisessig gelöste Pyromekonsäure in *Nitropyromekonsäure*, $C_5H_2O_3(NO_2)OH$, eine schön krystallisirende, starke einbasische Säure, welche nur normale Salze bildet. Leitet man in die ätherische Lösung von Pyromekonsäure salpetrige Säure, so fällt eine krystallinische Verbindung, $C_{10}H_7NO_7$, nieder, wahrscheinlich eine Doppelverbindung von *Nitrosopyromekonsäure* mit *Pyromekonsäure*, $C_5H_2O_3(NO)OH.C_5H_4O_3$. Durch längeres Einleiten von salpetriger Säure geht diese Doppelverbindung in Nitropyromekonsäure (s. oben) über. Die höchst unbeständige Nitrosoverbindung nimmt in Berührung mit Wasser, glatter unter gleichzeitiger Mitwirkung von schwefliger Säure, zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in die schön krystallisirende Doppelverbindung $C_5H_4O_2(NO)OH.C_5H_4O_3$, welcher das eine Molekül Pyromekonsäure leicht entzogen werden kann. Die hierbei resultirende *Hydronitrosopyromekonsäure*, $C_5H_4O_3(NO)OH$, ist eine starke einbasische Säure, deren Salze gut krystallisiren. Mit der Untersuchung dieser Verbindung und anderer Derivate der Pyromekonsäure ist Vf. beschäftigt.

Die Pyromekonsäure, sowie alle bis jetzt untersuchten Abkömmlinge derselben sind gegen Alkalien, sowie Basen überhaupt, äusserst unbeständig; der geringste Ueberschuss von Alkali, zu einem neutralen Salze hinzugefügt, bewirkt schon in der Kälte rasch Zersetzung, wobei grosse Mengen Ameisensäure entstehen. Salpetersäure liefert unter stürmischer Gasentwickelung neben anderen Gasen sehr viel Blausäure. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 46.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Celi, Ueber die *Einwirkung der Elektricität auf lebende Pflanzen.* Der Apparat, welcher zur Anstellung derartiger Versuche diente, bestand aus einer grossen Glocke, in welche man auf folgende Weise Elektricität bringt. Man setzt ein metallisches Gefäss auf einen Träger von 2 m Höhe, wo es gut isolirt ist, so dass es keinen Verlust an Elektricität erleiden kann, Dann füllt man dieses Gefäss mit Wasser. Sobald man hieraus das Wasser durch eine sehr enge Röhre ausfliessen lässt, ladet sich das Gefäss bei gewöhnlichem Wetter, d. h. wenn die Luftelektricität positiv ist, ebenfalls mit positiver Elektricität, im Gegentheil mit negativer. Diese Erscheinung wurde zuerst von Palmieri im J. 1850 beobachtet und in einer bei der Akademie der Wissenschaften zu Neapel eingereichten Denkschrift beschrieben. In neuerer Zeit hat Thomsen geglaubt, damit die Spannung der Luftelektricität messen zu können. An diesem Gefässe wurde ein metallischer Draht befestigt, welchen Vf. den Collector nennt; derselbe wird in das Innere der Glasglocke geführt, wo er sich um eine mit vielen sehr scharfen Spitzen versehene Krone windet, die dazu dienen soll, die Elektricität in den Innenraum der Glasglocke ausströmen zu lassen. Man bringt unter diese Glocke die Pflanzen und setzt die Gefässe derselben in Communication mit dem Erdboden. Um die Glocke hermetisch zu schliessen, setzt man sie auf eine geschliffene Glasplatte, welche mit Tubulatur versehen ist, durch die man atmosphärische Luft ein- und ausleiten kann Andere gleichartige Pflanzen befinden sich unter einer ähnlichen Glocke von derselben Capacität, doch ohne Elektricität. Am 30. Juli säete Vf. in jede Glocke drei Maissamen von gleichem Gewichte. Der Boden in beiden Versuchen war genau derselbe und die Wassermenge, mit welcher er befeuchtet, war, ebenfalls gleich. Am 1. August fingen die Samen an zu keimen. Während der ersten Tage verlief die Keimung unter beiden Glocken anschei-

nend gleich schnell; am dritten Tage begannen sich unter dem Einflusse der Elektricität die Samen rascher zu entwickeln als die anderen. Am 12. August maass man die Pflanzen und fand folgende Dimensionen von der Basis des Stengels an bis zur Spitze des obersten Blattes: Die Pflanzen, welche in elektrisirter Luft gewachsen waren, 17 cm, diejenigen in nicht elektrisirter Luft 8 cm. (C. r. **87**. 611.)

P. Bert, Ueber den *Zustand, in welchem sich die Kohlensäure im Blute und in den Geweben befindet.* Die Frage, ob sich die Kohlensäure, welche aus dem venösen Blute beim Durchgange desselben durch die Lunge abgegeben wird, in freiem Zustande oder mit den Alkalien des Blutes verbunden befindet, ist bis jetzt noch nicht in genügender Weise gelöst. Die Thatsache, dass dieses Gas aus dem Blute im Vacuum der Luftpumpe sehr leicht entweicht, beweist nichts, weil die Dicarbonate und die Phosphocarbonate sich darin leicht dissociiren. Verschiedene Betrachtungen haben mehrere Autoren zu der Annahme geführt, welche auch Vf. bis jetzt für wahrscheinlich gehalten hat, dass beim Athmungsacte nur die einfach gelöste Kohlens. in Berührung mit der Lungenluft abgegeben wird. Um den Werth dieser Hypothese zu prüfen, musste man gleichzeitig venöses und arterielles Blut extrahiren und dann untersuchen, ob die gefundene Kohlensäuremenge, für das venöse Blut, die Sättigung der Alkalien des Blutes übersteigt. Nun sind aber directe alkalimetrische Messungen nahezu unausführbar und auch eine Gewichtsbestimmung des Natrons und Kalis kann nicht zu bestimmten Resultaten führen, weil dabei die Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Phosphorsäure in Frage kommen. Vf. hat deshalb eine andere experimentelle Methode gewählt, welche ausserdem noch den Vorzug der Einfachheit besitzt. Um zu wissen, ob ein gegebenes Blut mit Kohlensäure chemisch gesättigt ist, untersucht er zuerst eine Probe desselben mittels der Luftpumpe durch Extraction der Gase; dann schüttelt er mehrere Stunden lang eine andere Probe mit reiner Kohlensäure, bis keine Absorption mehr stattfindet, worauf eine neue Extraction des Gases gemacht wird; zieht man dann von dieser letzteren Zahl die Kohlensäuremenge ab, welche sich nach den Bunsen'schen Tafeln (die nach Fernet auch auf das Blut anwendbar sind) bei der Versuchstemperatur in dem Blute lösen kann, so erhält man eine bestimmte Ziffer. Ist diese höher als die Kohlensäuremenge, welche in dem natürlichen Blute enthalten war, so ergiebt sich mit vollkommener Klarheit, dass die Alkalien des Blutes nicht vollständig gesättigt waren; ist sie dagegen kleiner, so folgt, dass in dem Blute Kohlensäure gelöst war. Vf. giebt folgendes Beispiel. Die Blutprobe enthielt 45 Volumen Kohlensäure für 100 Volum Blut. Nach dem Schütteln mit Kohlensäure fand man 160 Volumen. Bei der betreffenden Temperatur beträgt der Lösungscoefficient 90; es sind daher 70 Vol. zur Sättigung der Alkalien erforderlich oder 25 Vol. mehr als oben gefunden worden. Vf. hat nun bei allen Versuchen, die er nach dieser Methode ausgeführt hat, niemals gelöste Kohlensäure, weder im arteriellen noch im venösen Blute gefunden; für das arterielle Blut fehlten zwischen 15 und 57 und für das venöse zwischen 15 u. 49 Vol. für 100 Vol. Blut. Vf. schliesst daher, dass weder das arterielle noch das venöse Blut mit Kohlensäure gesättigt und dass darin die Dissociation der Dicarbonate sogar schon ziemlich weit vorgeschritten ist. Der Austritt der Kohlensäure aus dem Blute beim Durchgange desselben durch die Lunge ist daher eine Dissociationserscheinung, und diese kann sehr weit gehen, denn Vf. hat in einem Falle beobachtet, dass bei einem Thiere, welches mit grosser Schnelligkeit u. mit aussergewöhnlicher Intensität geathmet hatte, die Kohlensäure des arteriellen Blutes von 41,5 Vol. auf 100 Vol. bis herab zu 15,2 gesunken war. — Für die Gewebe ist das Gleiche der Fall: sie enthalten niemals freie Kohlensäure. Die Methode der Untersuchung ist dieselbe, nur muss man die Gewebe in ausgekochtem destillirten Wasser zuvor hacken. Unter diesen Bedingungen fand man in 100 g Muskelfleisch eines durch Blutablassen oder durch Erdrosseln getödteten Thieres nur 13—19 ccm Kohlensäure, also viel weniger als im arteriellen Blute. Chemisch könnte davon 3 bis 4 Mal soviel fixirt werden. Wenn man dagegen den Gehalt des Blutes und der Gewebe an Kohlensäure in den verschiedenen Stadien der Vergiftung durch dieses Gas (mit soviel Sauerstoff gemengt, um das Leben noch zu unterhalten) bestimmt, so findet man, dass die Vergiftungserscheinungen genau in dem Momente bemerkbar werden, in welchem die Alkalien des Blutes vollständig gesättigt sind und dass beim Eintritt des Todes auch das Blut der Gewebe den Sättigungsgrad erreicht hat.

Diese Untersuchung führt deshalb zu folgenden drei Schlussfolgerungen: 1. Der Austritt der Kohlensäure während der Respiration setzt eine Dissociation der Dicarbonate des Blutes voraus. 2. Diese Salze sind weder im arteriellen noch im venösen Blute noch in den Geweben mit Kohlensäure gesättigt. 3. Das Leben der anatomischen Elemente kann nur unterhalten werden, so lange die Kohlensäure sich im gebundenen Zustande befindet. Sind die Alkalien gesättigt und ist ein Theil der Kohlensäure im Blute blos gelöst, so tritt der Tod rasch ein. — Vf. hebt hervor, dass er bei seinen Untersuchungen über die Wirkung des Sauerstoffes im Blute zu denselben Schlussfolgerungen gelangt ist. (C. r. **87**. 628.)

7. Analytische Chemie.

W. Hesse, Nachtrag zur *Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.* Vf. hat sein Verfahren (S. 584) modificirt, da es sich für Kohlensäurewerthe von mehr als 3 pro Mille nicht genau genug erwies. Es gestaltet sich jetzt folgendermassen: Die Flasche wird in dem betreffenden Raume mit Luft gefüllt und mit einer Gummikappe verschlossen, die einen Schlitz zur Aufnahme der Pipettenspitze enthält; über diese wird eine zweite undurchbohrte Kappe gelegt und die Flasche womöglich in eine kühlere und kohlensäurefreie Luft gebracht, die obere Klappe entfernt, die Pipette in den Schlitz eingesetzt und die Kappe gleichzeitig noch durchstochen u. zwar zweckmässig mit der Canüle einer Injectionsspritze, damit die Luft entweichen kann. Das Volumen des zugesetzten Barytwassers wird von dem Inhalte der Flasche abgezogen. Die angewendete Oxalsäurelösung enthält 0,5727 g im Liter; 10 ccm entsprechen 2 mg CO_2; das Barytwasser ist so eingerichtet, dass 10 ccm 20—25 ccm dieser Oxalsäurelösung neutralisiren. Die Oxalsäurelösung scheint durch Zugabe eines Stückes Campher an Haltbarkeit zu gewinnen. (Ztschr. f. Biol. **14**. 29; Med. C.-Bl. **16**. 811.)

C. Neubauer u. **E. Borgmann,** Zur *quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine.* Reichardt hat die Pasteur'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine in der Weise modificirt und vereinfacht, dass er das eingedampfte Weinextract mit gebranntem und gelöschtem Kalke versetzt und vorsichtig zur Trockne dampft, wodurch Bernsteinsäure und Zucker in die in Alkohol unlösliche Kalkverbindung übergeführt werden. Wenn dann der Trockenrückstand mit 90proc. Alkohol gekocht wird, so soll nach Reichardt beim Eindampfen im Wasserbade das Glycerin völlig rein zurückbleiben. Nachdem bereits von anderer Seite (durch die Redaction des „Weinbau" 1877. 267) darauf hingewiesen war, dass man durch dieses Verfahren immer zu hohe Resultate erhalte, weil das durch Eindampfen erhaltene Glycerin nicht rein sei, haben sich die Vff. mit einer Prüfung des Verfahrens beschäftigt. In der That löst sich das auf diese Weise aus dem Weine extrahirte Glycerin niemals rein in Alkoholäther, sondern hinterlässt einen mehr oder weniger beträchtlichen Rückstand, und selbst das nach Eindampfen der Lösung zurückbleibende Glycerin gab beim Verbrennen immer noch Asche, welche stets über 2 p. c. betrug. Ferner zeigte sich, dass es stickstoffhaltig war, ohne dass die Natur der Stickstoffverbindungen nachgewiesen werden konnte. Dagegen ergaben andere Versuche, welche zu dem Zwecke angestellt wurden, um festzustellen, mit welcher Genauigkeit dem Weine zugesetzte Glycerinbeimengungen sich nach der Reichardt'schen Methode wieder finden lassen, insofern befriedigende Resultate, als sich herausstellte, dass bei grösseren Mengen Glycerinzusatz die Methode doch brauchbar ist. Was dagegen den normalen Gehalt des reinen Weines an Glycerin betrifft, so ist diese Frage noch nicht endgültig entschieden und es bedarf zunächst der Auffindung einer schärferen Bestimmungsmethode, bevor sich hierüber etwas Genaueres sagen lässt. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 442.)

Longuet, Zur *Untersuchung der Flecke auf Spermagehalt.* Man schneidet aus dem Stoffe, in welchem man Samenflecke vermuthet, ein kleines Quadrat, in dessen Mitte sich womöglich der Fleck befindet. Man taucht dieses Stück in destillirtes Wasser, welches auf 5 g 5 bis 6 Tropfen ammoniakalischer Carminlösung enthält. Man lässt 36 bis 48 Stunden oder auch länger einwirken, denn längere Dauer übt keinen nachtheiligen Einfluss aus. Man zupft den Stoff vorsichtig faserweise auseinander. Man bringt die Faserstränge, einen nach dem anderen mit Glycerin betupft unter das Mikroskop bei 500maliger Vergrösserung. Bei Gegenwart von Sperma bemerkt man nun, um die vegetabilischen nicht gefärbten und vollkommen lichtbrechenden Fasern herum Gruppen von Spermatozoiden, deren Kopf lebhaft roth erscheint, während der Schwanz keine Farbe angenommen hat. (Pharm. C.-H. **19**. 395.)

Laugier, Die *Bestimmung einiger näheren Bestandtheile des Nichtzuckers in Rübensäften, Zuckern etc.* (Ztschr. d. V. f. Rübenzuckerind. 1878. 804.)

8. Technische Chemie.

A. Frank, Ueber eine *neue Methode der Bromfabrication.* Vf. sagt, dass man jetzt, gegenüber der früheren Bromfabrication, das Bestreben hat, auch die Chlormagnesiumlaugen (welche seit neuester Zeit in der Technik Verwendung zum Carbonisiren der Wolle und Füllen der Gasuhren finden) zu gewinnen. Dazu dient ein Colonnenapparat, nach Art der Spirituscolonnen. Der Chlorstrom tritt in die unterste Blase, die bromhaltige Lauge in die höchst gelegene ein. Das in die unterste Blase im Ueberschusse eintretende Chlor macht zunächst das Brom frei, bildet dann aber auch Chlorbrom. Dieses wird seinerseits in der nächsten Blase sich mit der Brommanganlauge umsetzen. Aus der höchst gelegenen Blase destillirt schon fast reines Brom ab, welches in einer Kühlschlange verdichtet wird, während die Chlormagnesiumlaugen zurückbleiben. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 143.)

Th. Schmidt, *Apparat zum Ammoniaksoda-Process und dessen Gebrauch.* (Chem. N. **28**. 203.)

C. Deite, Die *Jodindustrie in Frankreich.* (Pol. J. **230**. 53.)

C. Roessler, *Phosphorkupfer und Mangankupfer.* Die günstige Wirkung, welche ein Zusatz von Phosphor bei Herstellung der Kupferlegirungen im Allgemeinen bezüglich deren Dichte, Festigkeit, Zähigkeit etc. gewährt, beruht, wie bekannt, in erster Linie auf der Beseitigung des während der Dauer des Schmelzens aufgenommenen Oxydes. Das letztere, der Hauptsache nach aus Kupferoxydul bestehend, setzt sich mit dem Phosphor in der Weise um, dass metallisches Kupfer und Kupferoxydulphosphat entsteht, welches auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalles in der Form einer leichtflüssigen Schlacke erscheint. Das Kupferoxydulphosphat enthält auf 1 Atom Kupferoxydul 1 Atom Phosphorsäure. Aus einer einfachen Berechnung ergiebt sich alsdann, dass zur Entfernung von 1 Thl. Sauerstoff 0,646 Thle. Phosphor erforderlich sind. Als Mittel zur Einführung des Phosphors in das flüssige Metall bedient man sich jetzt vielfach des Phosphorkupfers, welches die Firma W. G. Otto in Darmstadt neuerdings mit einem Gehalte von 15—16 p. c. Phosphor im Grossen darstellt und zu einem Preise von Mk. 7 pr. Kilogramm in den Handel bringt. Dasselbe ist von hellstahlgrauer Farbe, zeigt auf dem Bruche ein grosskrystallinisches Gefüge und ist in dem Grade leicht zertheilbar, dass es ohne Schwierigkeit im Mörser zu feinstem Pulver zerrieben werden kann.

Ein anderes zu dem gleichen Zwecke dienendes Material ist die unter dem Namen „Cupromangan" bekannte Legierung von Mangan und Kupfer. Nach einer Mittheilung von E. W. L. Biermann in Hannover (S. 592) kommt dieselbe jetzt mit einem Gehalte von 25 p. c. Mangan zu einem Preise von Mk. 6, bez. Mk. 5 pr. Kilogramm in dem Handel vor. Die Wirkungsweise des Mangans ist analog der des Phosphors, nach Biermann's Ansicht indessen eine vollständigere und zugleich energischere, aus dem Umstande sich ableitend, dass bei der Schmelztemperatur des Kupfers das Mangan feuerbeständig ist, der Phosphor dagegen sich zum grossen Theile verflüchtigt. Wiewohl zugestanden werden muss, dass bei Einführung von freiem Phosphor in das geschmolzene Metall ein nicht unbeträchtlicher Theil des ersteren sich verflüchtigt resp. verbrennt und damit sich seiner Bestimmung entzieht, so ist auf der anderen Seite nicht einzusehen, wie dieser in Beziehung zu der Energie seiner Wirkung gebracht werden kann. Auf Grund analytischer Versuche aber kann Vf. constatiren, dass bei Anwendung von Phosphorkupfer (oder auch des zu dem nämlichen Zwecke verwendbaren Phosphorzinnes) ein derartiger Verlust sich als kaum nennenswerth herausstellt. (Vergl. hiermit übrigens die von C. Künzel angewandte und in dessen Buche „über Bronzelegirungen" beschriebene Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Bronze.) Es darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass das nach der Einführung des Mangankupfers in das flüssige Metall auf dessen Oberfläche sich absondernde Oxyd Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, ist. In diesem Falle bedarf man zur Wegnahme von 1 Thl. Sauerstoff 2,585 Thle. Mangan. Erinnert man sich nun, dass die nämliche Menge Sauerstoff nur 0,646 Thle. Phosphor beansprucht, so ist klar, dass der Reductionswerth des Phosphors das Vierfache von dem des Mangans beträgt. Der zur Erzielung der beabsichtigten Wirkung erforderliche Kostenaufwand aber berechnet sich — unter Zugrundelegung der erwähnten Preise — bei Anwendung des Cupromangans nahezu zu dem doppelten wie bei der des Phosphorkupfers. (B.- u. Hüttenm. Z. **37**. 370.)

Rolland, *Hüttenwerke in Colorado.* (B.- u. Hüttenm. Z. **37**. 371.)

J. W. Gunning, Ueber die *chemische Constitution der Zuckerrübenmelasse.* Das zu lösende Problem ist folgendes: die durchschnittlich 20 p. c. Wasser der Melasse halten nicht nur ungefähr 30 p. c. Nichtzuckerbestandtheile gelöst, sondern auch noch ca. 50 p. c. Zucker. Der Analogie nach müsste aber Wasser, das schon fremde Bestandtheile aufgelöst enthält, nicht mehr, sondern weniger Zucker auflösen als reines. Diese Anomalie ist bis jetzt so erklärt worden, dass der überschüssige Zucker seine Krystallisationsfähigkeit eingebüsst habe, resp. in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt sei. Verf. hat zwar gefunden, dass die unkrystallisirbare Form des Zuckers, in festem Zustande als Sucre d'orge bekannt, auch in Lösung bestehen kann. Das grössere Lösungsvermögen des Alkohols für diesen Zucker im Vergleiche zu dem für den krystallisirbaren Zucker giebt ein Mittel an die Hand, die beiden Formen auch in Lösung zu unterscheideu. Die unkrystallisirbare Form ist aber in Lösung nicht beständig und geht, namentlich bei Berührung mit Zuckerkrystallen, schnell in letztere über, infolge dessen ihre Existenz in der Melasse nicht anzunehmen ist. Die Resultate der Behandlung der Melasse mit Alkohol von 85 p. c. sind mit dieser Auffassung im Einklange. Vf. behauptet, dass die Melasse den Zucker hauptsächlich in der Form von bestimmten chemischen Verbindungen, die mit einer gewissen Menge Wassers, von der dieselben kaum zu trennen sind, Syrupe bilden, enthält; zunächst die Verbindung $C_{12}H_{31}KO_{11}$, die in der Melasse direct nachweisbar ist. Die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindung bei der Verarbeitung des Rübensaftes liegt auf der Hand. Vf. weist aber nach, dass dieselbe, im Gegensatze zu dem, was die Lehrbücher darüber melden, nicht leicht zersetzlich ist und während der Operationen der Zuckerbereitung unversehrt bleiben kann. Verschiedene Versuche werden z. B. zum Beweise angeführt, dass Zucker aus kohlensaurem Kali CO_2 ausscheidet. Die Hauptform des Zuckers in der Melasse ist aber diejenige von chemi-

schen Verbindungen mit Kalisalzen, namentlich der Ameisen-, Essig-, Aepfel-, Citronen- u. Bernsteinsäure. Vf. bespricht die Bereitungsweisen dieser Verbindungen, die in physischen Eigenschaften mit dem Kalisaccharosat übereinstimmen und weist aus der Darstellungsweise und aus der constanten Zusammensetzung nach, dass sie nur als chemische Verbindungen aufzufassen sind. Weder von den betreffenden Natronsalzen, noch von den schwefelsauren und phosphorsauren Salzen des Kali, noch vom Chlorkalium können die correspondirenden Saccharoseverbindungen dargestellt werden. Dass die genannten Kaliverbindungen in der Melasse existiren, ist nach dem Vf. kaum bestreitbar. Alle die genannten Säuren sind darin, theils von Anderen, theils von ihm aufgefunden worden, und der Kaligehalt der Melasse steht in einem unverkennbaren Zusammenhange mit der Zuckermenge.

Schliesslich betont Vf., dass die von ihm befürwortete Auffassung mit keiner Thatsache in Widerspruch steht und mehrere bis jetzt unverständliche Erscheinungen, z. B. das Anthon'sche Paradoxon, dass $CaCl_2$ zugleich positiver und negativer Melassebilder sei, vollkommen erklärt. An der Stelle der Meinung, dass die physische Natur der Melasse eine Folge sei von den die Krystallisation des Zuckers verhindernden oder einschränkenden Eigenschaften der Salze, schlägt Vf. also folgende vor: die Melasse verdankt ihre Natur der Anwesenheit von bestimmten chemischen, weder durch Krystallisation noch durch schwächere chemische Einwirkungen zu zerstörenden Verbindungen des Zuckers mit Kali u. mit einigen carbonsauren Kalisalzen. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 239.)

J. M. Eder, Ueber die *Reactionen der Chromsäure und der Chromate auf Gelatine, Gummi, Zucker und andere Substanzen organischen Ursprunges in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie.* In dieser von der photographischen Gesellschaft in Wien preisgekrönten Schrift entwickelt Vf. die Fundamentalsätze der Chromatphotographie in theoretischer und praktischer Beziehung. Ausser selbständigen Untersuchungen schien ihm eine sorgfältige experimentelle Wiederholung und quellenmässige Sichtung des angehäuften Beobachtungsmateriales zur Gewinnung einer rationellen Basis der Chromatphotographie geboten. Er hat daher den grössten Theil der angeführten Experimente wiederholt und die widersprechenden Meinungen der Experimentatoren einer Kritik unterzogen. (Wien. 1878.)

M. Mühlig, Ueber *Gasfeuerung.* Vortrag, gehalten in der Versammlung des berg- u. hüttenmännischen Vereins für die Reviere Falkenau, Elbogen und Carlsbad in Falkenau am 3. Juni 1877. Vf. giebt einen ausführlichen Bericht über die Entwickelung und den gegenwärtigen Stand der Gasfeuerung in ihren hauptsächlichsten Formen und giebt als Resumé des Ganzen folgenden Ausspruch: „Die Gasfeuerung ist die Feuerung der Zukunft" und mit specieller Berücksichtigung des Braunkohlenbergbaues in Böhmen „in der allgemeinen Einführung der Gasfeuerung liegt auch die Zukunft des Braunkohlenbergbaues, denn allein dadurch ist die Möglichkeit geboten, der Braunkohle ein erweitertes Absatzgebiet und einen höheren Handelswerth zu schaffen". (Oest. Ztschr. **26.** 411. 417. 430.)

G. Wolfram, *Nitroverbindungen der Cellulose.* Vf. giebt zuerst eine historische Einleitung, in welcher er sämmtliche Untersuchungen über diesen Gegenstand kurz berührt. Dann berichtet er über Nitrirungsversuche mit verschiedenen Arten von Cellulose, als Baumwolle, Papier, Leim, Hanf und Strohstoff, welche zu folgenden Resultaten geführt haben: 1. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose werden Nitroverbindungen derselben erhalten, deren Zusammensetzung und Eigenschaften variiren nach der Menge der Salpetersäure und der Schwefelsäure, der Art der Cellulose, der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur des Säuregemisches. — 2. Es giebt 4 Nitroverbindungen der Cellulose: Pentanitrocellulose, $C_{12}H_5(NO_2)_5O_{10}$, Tetranitrocellulose, $C_{12}H_6(NO_2)_4O_{10}$, Trinitrocellulose, $C_{12}H_7(NO_2)_3O_{10}$, Dinitrocellulose, $C_{12}H_8(NO_2)_2O_{10}$. — 3. Diese Verbindungen können in faserigem und pulverigem Zustande erhalten werden — 4. Der Gehalt der Nitroverbindungen der Cellulose an Untersalpetersäure wächst mit der Menge der Schwefelsäure, der Concentration der Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur des Säuregemisches. — 5. Erhöhung der Temperatur eines Säuregemisches steigert nicht nur den Gehalt des Productes an Untersalpetersäure, sondern erleichtert auch das Durchdringen der Cellulose, verändert deren Structur und giebt den Pyroxylinen und deren Lösungen andere physikalische Eigenschaften. — 6. Die durch Nitriren der Cellulose entstehenden Producte sind meistens Mischungen verschiedener Nitrationsstufen, welche ausser der Pentanitrocellulose nur schwierig allein darstellbar sind u. nicht oder nur unvollständig durch Lösungsmittel getrennt werden können. — 7. Nitroverbindungen der Cellulose mit mehr als 41,89 p. c. NO_2 enthalten in den Poren Salpetersäure, welche nicht durch Auswaschen entfernt wurde; solche, die weniger als 22,22 p. c. NO_2 enthalten, sind mit nicht nitrirter Cellulose gemischt. — 8. Durch sehr conc. Salpeter-Schwefelsäure werden die verschiedenen Arten der Cellulose in die gleiche Verbindung verwandelt, durch schwächere Säuren dagegen verschieden hoch nitrirt. — 9. Je leichter eine Faser durch Einwirkung der Schwefelsäure pergamentisirt wird, desto schwieriger wird sie nitrirt, und je weniger die Schwefelsäure auf sie einwirkt, desto mehr kommt die Salpetersäure zur Wirkung. — 10. Durch theilweise Reduction mit kochender schwefelsaurer Eisenvitriollösung und Färbung mit Jodlösung lassen sich stark pergamentisirte Pyroxyline von weniger und nicht perga-

mentisirten unterscheiden. — 11. Die Löslichkeit der Nitrocellulosen ist je nach der Zusammensetzung und der Structur derselben verschieden. — 12. Die Erhaltung einer glasartigen Schicht beim Verdunsten einer Pyroxylinlösung ist nicht sowohl von der Substanz, als auch von der Art des Lösungsmittels abhängig. — 13. Durch Imprägniren von Baumwolle mit Gelatine, oder durch Zusatz von Gelatine zu dem Säuregemische vor dem Nitriren können die zur Erhaltung eines theilweise pulverigen Pyroxylins nöthigen Bedingungen herbeigeführt werden. (Pol. Journ. **230**. 45. 148.)

Thermochemische Untersuchungen,

von

Jul. Thomsen.

Ueber die Constitution der wasserhaltigen Salze.

Die vorliegende Abhandlung schliesst sich des Vf's. Untersuchungen über die Lösungswärme der Haloidverbindungen und der Salze (Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **16.** 323 und **17.** 165) an und bildet gewissermassen eine Fortsetzung derselben. Es ist der Zweck dieser Arbeit, durch die thermische Analyse der wasserhaltigen Verbindungen zu einer genaueren Kenntniss der Natur derselben zu gelangen; besonders hat Vf. sich bemüht, die Wärmetönung, welche der Bindung der einzelnen Wassermoleküle des Salzes entspricht, zu messen.

Die Art der Untersuchung ist diejenige gewesen, dass man die Lösungswärme der fraglichen Salze bestimmte, und zwar sowohl diejenige der wasserfreien, als der wasserhaltigen Verbindung mit grösserem oder geringerem Wassergehalte. Wenn

L_o die Lösungswärme der wasserfreien Verbindung,
L_m diejenige der Verbindung mit dem Maximum an Wassergehalt, d. h. mit m Mol. Wasser, und
L_n diejenige der nur n Mol. Wasser enthaltenden Verbindung

bezeichnet, dann ist $L_o - L_m$ die Wärmetönung bei der Aufnahme sämmtlicher m Wassermoleküle, dagegen $L_o - L_n$ diejenige bei der Aufnahme der ersten n Mol. Wasser.

Wenn nun

$$\frac{L_o - L_m}{m} = \frac{L_o - L_n}{n},$$

d. h. wenn die mittlere Wärmetönung, mit welcher sämmtliche Wassermoleküle des Salzes aufgenommen werden, gleich derjenigen mittleren Wärmetönung ist, mit welcher die ersten n Moleküle gebunden werden, dann kann man im Allgemeinen daraus schliessen, dass sämmtliche Wassermoleküle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden. Ist aber obige Gleichung nicht befriedigt, so kann man sicher auf eine ungleiche Bindung der einzelnen Wassermoleküle schliessen. Gewöhnlich wird man dann finden, dass die ersten Wassermoleküle mit grösserer Wärmetönung gebunden werden, als die folgenden, aber man trifft doch auch Beispiele, wo dieses wenigstens anscheinend nicht der Fall ist, und wo einige Wassermoleküle mit geringerer Wärmetönung, als die darauf folgenden, gebunden werden.

Die experimentelle Untersuchung ist indess bedeutend umfangreicher geworden, als man es Anfangs erwartete; denn es zeigte sich bald, dass die Phänomene der Bindung des Hydrat- oder Krystallisationswassers der Salze weit verwickelterer Art sind, als man erwarten sollte.

Zur Lösung der Aufgabe, die Wärmetönung bei der Aufnahme der Wassermoleküle zu bestimmen, war es in der Mehrzahl von Fällen nothwendig, die Wärme-

tönung für jedes einzelne Wassermolekül zu bestimmen; denn es zeigte sich bald, dass unerwartete Unregelmässigkeiten in der Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle hervortraten, und selbst bei Salzen mit geringem Wassergehalte war die Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle weit von der mittleren Wärmetönung sämmtlicher Moleküle entfernt.

Indem wir auf die Einzelnheiten der Untersuchung verweisen, geben wir hier eine Zusammenstellung und Discussion der Resultate.

Vf. hat 40 wasserhaltige Salze untersucht; die mittleren Wärmetönungen bei der Aufnahme des Wassers sind in der folgenden Tafel zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Formel des fraglichen Salzes, die zweite die Anzahl Wassermoleküle, welche das krystallisirte Salz enthält, und die dritte Spalte die mittlere Wärmetönung für 1 Mol. Wasser. Wird diese Grösse mit der Anzahl von Wassermolekülen multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die Salze sind nach der Grösse der mittleren Wärmetönung geordnet; die Temperatur ist etwa 18°.

Salz	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmetönung bei d. Aufnahme eines Wassermoleküls	Salz	Anzahl der Wassermolek.	Mittlere Wärmetönung bei d. Aufnahme eines Wassermoleküls
$MgCl_2$	6	5495c	$PtNa_2Cl_6$	6	3195c
K_2CO_3	3/2	4580	$Na_2S_2O_6$	2	3140
$BaBr_2$	2	4555	$SrCl_2$	6	3107
$CaBr_2$	6	4267	$PtNa_2Br_6$	6	3090
$SrBr_2$	6	3885	$AuCl_3$	2	3070
$CuK_2(SO_4)_2$	6	3828	$CdSO_4$	8/3	3030
$FeCl_3$	4	3788	$SnCl_2$	2	2860
$CuSO_4$	5	3710	CaN_2O_6	4	2800
$CaCl_2$	6	3628	$MnSO_4$	5	2750
$MnCl_2$	4	3618	Li_2SO_4	1	2640
$MgSO_4$	7	3583	NaJ	2	2615
$CoCl_2$	6	3532	JO_3H	1	2550
$BaCl_2$	2	3500	Na_2HPO_4	12	2372
$CuCl_2$	2	3455	$Na_4P_2O_7$	10	2352
$MgK_2(SO_4)_2$	6	3437	$NaBr$	2	2260
$NiCl_2$	6	3388	Na_2CO_3	10	2180
$ZnK_2(SO_4)_2$	6	3302	Na_2SO_4	10	1922
$ZnSO_4$	7	3242	SrN_2O_6	4	1920
$C_2H_2O_4$	2	3210	$CdBr_2$	4	1932
$MnK_2(SO_4)_2$	4	3204	$CdCl_2$	2	1125

Die mittlere Wärmetönung ist demnach sehr verschieden gross; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495°, den kleinsten das Chlorcadmium, 1125° Mit Ausnahme der letzten Grösse ist die Wärmetönung stets grösser als die latente Wärme des Eises.

Von diesen Salzen sind 20 Stück näher untersucht worden, d. h. es wurde ausser der mittleren Wärmetönung auch diejenige der einzelnen Wassermoleküle gemessen; aber nur bei einem einzigen dieser Salze zeigte die Untersuchung, dass sämmtliche Wassermoleküle denselben Werth haben, d. h. mit gleich grosser Wärmetönung gebunden werden.

Am einfachsten scheinen die Phänomene der Wasserverbindung in den Salzen mit einer geraden Anzahl Wassermolekülen, verwickelter dagegen, wenn die Anzahl eine ungerade ist.

In dem Folgenden sind die untersuchten Salze gruppenweise nach ihrem Wassergehalte geordnet.

1. *Salze mit 10 oder 12 Molekülen Wasser.*

Die Untersuchung umfasst vier Salze dieser Gruppe, nämlich:

$Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$
$Na_4F_2O_7 + 10\,H_2O$
$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$
$Na_2CO_3 + 10\,H_2O$.

Das pyrophosphorsaure Natron ist das einzige der untersuchten Salze, dessen Wassermoleküle alle mit derselben Wärmetönung gebunden werden; die Wärmetönung für jedes Molekül beträgt 2352°.

Das $^2/_3$-orthophosphorsaure Natron, $Na_2HPO_4.12\,H_2O$, schliesst sich dem vorhergehenden Salze am nächsten an; die mittlere Wärmetönung der Wassermoleküle ist 2372°, also fast dieselbe wie für das pyrophosphorsaure Natron; aber die 12 Mol. Wasser sind nicht alle mit derselben Wärmetönung gebunden, indem die beiden ersten eine grössere Wärmetönung geben als die 10 letzten. Das Salz $Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$, welches durch directe Addition der Bestandtheile der Säuren und der Basis, H_3PO_4 und 2 NaOH, entstehen kann, hält seine 2 Mol. Wasser mit stärkerer Wärmetönung gebunden als diejenige, mit welcher die ferneren Wassermoleküle aufgenommen werden. Dieses Salz scheint sich bei der Concentration des geschmolzenen 12-fach gewässerten Salzes auszuscheiden. Die Wärmetönung beträgt für diese 2 Mol. 6030°, durchschnittlich für jedes Molekül 3015°, während die 10 nächsten Moleküle nur eine Wärmetönung von 2244° pro Molekül zeigen. Beachtenswerth ist es, dass das 7-fach gewässerte Salz, welches bei Abkühlung des geschmolzenen 12-fach gewässerten Salzes krystallisirt, nicht durch eine besondere Wärmetönung angegeben wird. Es liegt bezüglich seiner Wassermenge und seiner Lösungswärme gerade in der Mitte zwischen dem 2-fach und dem 12-fach gewässerten Salze.

Das 10-fach gewässerte schwefelsaure Natron schliesst sich diesen beiden Salzen an, doch ist die Wärmetönung bei der Aufnahme des Wassers bedeutend geringer, durchschnittlich 1922° pro Molekül Wasser. Bei diesem Salze wird das 1. Molekül mit grösserer Wärmetönung gebunden als die folgenden 9 Moleküle; für das erste beträgt die Wärmetönung 2360°, für jedes der 9 folgenden 1873°. Das 1. Wassermolekül des schwefelsauren Natrons wird demnach mit derselben Wärmetönung gebunden, wie jedes der 10 Moleküle des pyrophosphorsauren Natrons. Das Salz $Na_2SO_4.H_2O$ bildet sich beim Erhitzen einer bei 30° concentrirten Lösung des 10-fach gewässerten Salzes; es ist gewöhnlich als wasserfrei angenommen worden.

Das 10-fach gewässerte kohlensaure Natron bietet eine grössere Verschiedenheit in der Bindung der Wassermoleküle dar, und die Untersuchung wurde auf alle 10 Hydrate ausgedehnt. Die Wärmetönung beträgt

für das 1.	Wassermolekül	3382°
für das 2.	„	2234
für das 3. u. 4.	„	2.2129
für das 5. u. 6.	„	2.2076
für das 7. u. 8.	„	2.2118
für das 9. u. 10.	„	2.1764.

Das erste Wassermolekül wird mit starker Wärmetönung, 3382°, aufgenommen, das zweite mit bedeutend geringerer, 2234°; dann kommen 6 Moleküle, vom 3. bis zum 8., welche mit derselben Wärmetönung aufgenommen werden, durchschnittlich 2109°, und endlich zeigen das 9. und 10. Molekül eine noch geringere Wärmetönung, nämlich 1764°.

Das einfach gewässerte Salz bildet sich beim Verwittern der anderen Salze an trockner Luft; das zweifach gewässerte Salz ist dasjenige Salz, welches sich beim Einsieden einer concentrirten Lösung oder des geschmolzenen 10-fach gewässerten Salzes ausscheidet; gewöhnlich wird es als einfach gewässertes angesehen, die Analyse giebt aber 2 Mol. Wasser. Ein Salz mit 8 Mol. Wasser ist nicht bekannt, wird aber sich wahrscheinlich darstellen lassen, denn vom 3. bis zum 8. Mol. ist die Bindungswärme der Wassermoleküle constant, während sie vom 9. an geringer wird.

Oben ist die Wärmetönung für je 2 Moleküle Wasser gegeben; für die einzelnen Wassermoleküle zwischen dem 3. u. 8. wurden folgende Werthe gefunden (siehe A, 5):

3.	4.	5.	6.	7.	8. Mol.
2109	2109	2436	1782	2349	1869
4218		4218		4218	

Die Summe der Wärmetönung ist für je 2 Mol. gleich gross, aber das 5. und 7. geben eine grössere, das 6. und 8. eine geringere Wärmetönung als die durchschnittliche. Die Ursache ist die Existenz der Salze mit 5 und 7 Mol. Wasser, welche Salze sich bilden, sobald der Wassergehalt diesen entspricht.

Die Hydratationswärme der 4 besprochenen Salze lässt sich demnach folgendermassen zusammenstellen:

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$Na_2HPO_4.12H_2O$	$Na_4P_2O_7.10H_2O$	$Na_2SO_4.10H_2O$	$Na_2CO_3.10H_2O$
1	2.3015c		2360c	3382c
2				2234
3				2109
4				2109
5		10.2352c		2436
6			9.1873	1782
7	10.2244			2349
8				1869
9				1764
10				1764
11		—	—	—
12		—	—	—
Sa.	12.5259c	23520c	19220c	21800c

Die Lösungswärme der wasserfreien Salze ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(Na_2HPO_4, Aq) = 2.3015^c + 10.2244^c - 22830^c$$
$$(Na_4P_2O_7, Aq) = 10.2352 - 11670^c$$
$$(Na_2SO_4, Aq) = 2360 + 9.1873 - 18760^c$$
$$(Na_2CO_3, Aq) = 3382 + 2234 + 6.2109 + 2.1764 - 16160^c.$$

Das letzte Glied der Gleichungen ist die Lösungswärme des gewässerten Salzes, und die Formeln enthalten demnach alle Daten zur Angabe der Lösungswärme und der Hydratationswärme sämmtlicher Hydrate der Salze.

2. *Salze mit 6, 4 und 2 Molekülen Wasser.*

Die Untersuchung umfasst 10 Salze dieser Gruppe und zwar die folgenden:

$Na_2PtCl_6 + 6H_2O$	$SrCl_2 + 6H_2O$
$K_2Mg(SO_4)_2 + 6H_2O$	$SrBr_2 + 6H_2O$
$K_2Zn(SO_4)_2 + 6H_2O$	$CaCl_2 + 6H_2O$
$K_2Cu(SO_4)_2 + 6H_2O$	$MgCl_2 + 6H_2O$
$K_2Mn(SO_4)_2 + 4H_2O$	$BaCl_2 + 2H_2O$.

Die 5 ersten Salze, welche ein Alkalimetall enthalten, binden das Wasser in folgender Art: Die beiden ersten Moleküle werden mit starker Wärmetönung gebunden, und zwar ist die Wärmetönung für beide Moleküle gleich gross. Von den nächsten 4 Molekülen geben 2 und 2 gleich grosse Wärmetönung, aber geringer als die der beiden ersten.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	Na_2PtCl_6	$K_2Mg(SO_4)_2$	$K_2Zn(SO_4)_2$	$K_2Cu(SO_4)_2$	$K_2Mn(SO_4)_2$
1	2.4320c	2.4930c	2.3731c	2.5303c	2.4647c
2					
3	2.2540	2.2950	2.2728	2.2933	2.1760
4					
5	2.2725	2.2430	2.3445	2.3184	—
6					
Summa	19170c	20620c	19808c	22970c	12820c

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden ersten Moleküle ist demnach bedeutend grösser als diejenige, welche wir in der vorhergehenden Gruppe beobachteten, diejenige der übrigen Moleküle nähert sich dagegen diesen Werthen.

Die gleich grosse Wärmetönung zweier nach einander folgender Wassermoleküle zeigt, dass in diesen Salzen die Wassermoleküle paarweise auftreten, und dass der Bau der Moleküle diesen Salzen symmetrisch ist.

Es stimmt dieses auch mit der Erfahrung, dass wenigstens die Salze $K_2R(SO_4)_2$ mit 2, 4 und 6 Molekülen Wasser auftreten. Beim Mangan bildet sich das 4-fach gewässerte Salz bei gewöhnlicher Temperatur; beim Magnesium, Zink und Kupfer ist das 6-fach gewässerte das normale Salz, während die Salze mit geringerer Wassermenge sich erst bei höherer Temperatur bilden.

Die Lösungswärme dieser 5 Salze ist in der folgenden Tafel enthalten.

n	Lösungswärme der Salze				
	$Na_2PtCl_6 + nH_2O$	$K_2Mg(SO_4)_2 + nH_2O$	$K_2Zn(SO_4)_2 + nH_2O$	$K_2Cu(SO_4)_2 + nH_2O$	$K_2Mn(SO_4)_2 + nH_2O$
0	8540c	10600c	7910c	9400c	6380c
2	— 100	740	446	— 1210	— 2910
4	— 5180	— 5160	— 5010	— 7200	— 6440
6	—10630	—10024	—11900	—13570	—

Die Wärmetönung bei der Verbindung des wasserfreien Magnesium-, resp. Zink-, Kupfer- oder Mangansulphates mit wasserfreiem Kaliumsulphat lässt sich in be-

kannter Art aus diesen Werthen und der Lösungswärme der Sulphate berechnen; man findet folgende Werthe:

$$(MgSO_4, K_2SO_4) = 3300^c$$
$$(ZnSO_4, K_2SO_4) = 4145$$
$$(CuSO_4, K_2SO_4) = 24$$
$$(MnSO_4, K_2SO_4) = 990.$$

Merkwürdig ist es, dass das Kalium-Kupfersulphat, dessen Bestandtheile sich mit der schwächsten Wärmetönung verbinden, doch dasjenige Salz ist, welches das Wasser mit der grössten Wärmetönung bindet u. auch die grösste Beständigkeit zeigt.

Die Salze der zweiten Gruppe, die Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle, welche ebenfalls 6 und 2 Mol. Wasser enthalten, unterscheiden sich von den oben besprochenen dadurch, dass die beiden ersten Wassermoleküle nicht mit derselben Wärmetönung gebunden sind; d. h. die beiden ersten Wassermoleküle sind unsymmetrisch geordnet im Molekül zugegen. Der Unterschied in der Wärmetönung kann ziemlich bedeutend sein, z. B.:

	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$SrBr_2$
1. Molekül	3170^c	5260^c	6150^c
2. Molekül	3830	3800	3800

Während die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Moleküls bei diesen drei Salzen von 3170 bis 6150^c variirt, ist die Wärmetönung für das zweite Wassermolekül constant, 3800^c. Dadurch wird die Wärmetönung des 2. Moleküls grösser als diejenige des 1. beim Chlorbarium, aber geringer bei den beiden anderen Salzen. Es war dem Vf. auffallend, dass die beiden Wassermoleküle des Chlorbariums — u. mehr als 2 Mol. werden bekanntlich nicht aufgenommen — nicht denselben Werth haben; durch seine Versuche ist es aber völlig bewiesen, dass ein bedeutender Unterschied existirt.

In einer besonderen Abhandlung: „Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze" (Pogg. Ann. Jubelbd. S. 135) hat Vf. zu beweisen versucht, dass die wasserhaltigen chlorwasserstoffsauren Salze sich als Salze einer Säure, $ClH + H_2O$ oder $HO—ClH_2$, herausstellen. Das eigenthümliche Verhalten der ersten Wassermoleküle möchte auch eine Stütze für diese Hypothese sein.

Die letzten 4 Wassermoleküle dieser Haloidverbindungen gruppiren sich 2 und 2 mit gleicher Wärmetönung; nur das 5. und 6. Mol. des Strontiumbromids scheint eine Ausnahme zu bilden. In der folgenden Tafel ist die Hydratationswärme dieser Verbindungen zusammengestellt.

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküles.

n	$SrCl_2.6H_2O$	$SrBr_2.6H_2O$	$CaCl_2.6H_2O$	$BaCl_2.2H_2O$	$MgCl_2.6H_2O$
1	5260^c	6150^c		3170^c	
2	3800	3800	4.3850^c	3830	20730^c
3	2.2460	2.3100		—	
4				—	5200
5	2.2330	3160	2.3175	—	2.3520
6		4000		—	
Summa	18640^c	23310^c	21450^c	7000^c	32970^c

Bei dem Chlorstrontium ist demnach die Wärmetönung fast gleich gross für die 4 letzten Wassermoleküle; bei dem Bromstrontium scheint das 6. Mol. eine abweichende Wärmetönung zu geben; bei dem Chlorcalcium geben die 4 ersten Mol. an-

nähernd dieselbe Wärmetönung und zwar diejenige, welche für die anderen Salze beim 2. Mol. beobachtet wurde; beim Chlormagnesium geben die beiden letzten Moleküle gleich grosse Wärmetönung; wegen der Zersetzung beim Entwässern des Salzes konnte die Vertheilung der 20730^{c} der ersten 3 Mol. Wasser auf die einzelnen Moleküle nicht genau gemessen werden. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Lebensbedingungen niederer Organismen, von J. W. Gunning. Bekanntlich hat die Pasteur'sche Lehre von der sog. Anaërobiose in Deutschland eine mit dem kritischen Geiste dieses Landes sonst schwer vereinbare schnelle Aufnahme gefunden, so dass sie schon als dogmatische Grundlage für neue Untersuchungen verwendet wird. Mit Rücksicht darauf ist es vielleicht der Erwähnung werth, dass Tyndall bei seinen letzten Untersuchungen über diesen Gegenstand zu denselben Resultaten gelangt ist, als Vf. in den im J. f. prakt. Chem. 1877 und 1878 publicirten Abhandlungen (C.-Bl. 230. 504), nämlich dass diese Lehre wenigstens in Betreff der Fäulnissbacterien vollständig irrig ist. Mangel an Sauerstoff bewirkt in faulenden Flüssigkeiten nicht nur eine vollkommene Sistirung der Fäulniss, sondern die Pilze und deren angeblichen Keime gehen unwiderruflich zu Grunde.

Hieran knüpft Vf. den Satz: Ohne Sauerstoff zwar kein Bacterienleben, aber die Zufuhr dieses Gases muss gewissermassen beschränkt sein. Ueberschüssiger Sauerstoff versetzt die Fäulnissorganismen in einen Zustand, der nicht ein wirklicher Tod ist, aber einem Scheintode verglichen werden kann. Dieser Zustand ist dadurch charakterisirt, dass die Bacterien in demselben nicht zur Thätigkeit kommen, sei es denn, dass ihnen Albuminate oder Aluminoiden dargeboten werden. Eine augenblicklich zwischen Tyndall u. Bastian — die bekannten Streiter über die Archebiose — schwebende Streitfrage kann noch weiter anschaulich machen, was hiermit gemeint ist. Der atmosphärische Staub, der bekanntlich als die gewöhnliche Quelle der Fäulnissbacterien betrachtet wird, fructificirt sehr leicht allerlei sterilisirte organische Abkochungen, aber gar nicht oder doch sehr schwierig die künstlichen Nahrstofflösungen, die neben Salzen den Stickstoff als Ammoniak und den Kohlenstoff in Gestalt von Zucker, Weinsäure oder derartigen synthetischen Materien enthalten. Mit diesen Flüssigkeiten lässt sich sonst vortrefflich arbeiten, aber unter der Bedingung, dass die Bacterien faulenden Substanzen selber entnommen sind.

Diese merkwürdige Thatsache wird von Prof. Bastian eifrig und tapfer als Waffe gegen die Panspermisten benutzt. Der Umstand, dass Ammoniaksalze und synthetische Kohlenstoffverbindungen keine Bacterien aus dem atmosphärischen Staube erzeugen, wird von ihm als Beweis betrachtet, dass der Staub gar keine Bacterien oder deren Keime enthält, und die Nothwendigkeit von Albuminaten und Albuminoiden für das Gelingen des Versuches wird von Bastian derweise gedeutet, dass die Bacterien sich aus den genannten Materien mittels Urzeugung bilden. Die Sache verhält sich aber wahrscheinlich ganz anders Sie ist nur ein Beispiel des oben genannten Zustandes, in welchem die Bacterien durch überschüssigen Sauerstoff versetzt werden.

Ehe Vf. zur Demonstration dieses Satzes schreitet, theilt er eine bequeme Versuchsform mit welche die Thatsache nicht nur veranschaulicht, sondern auch theilweise schon den verlangten Beweis in sich schliesst. Man tränkt Filtrirpapier mit einer gehörig verdünnten faulenden Flüssigkeit und lässt dasselbe dann recht langsam an der Luft austrocknen. Sind die Versuchsbedingungen richtig getroffen, dann vertreten diese Papierchen vollkommen den atmosphärischen Staub. Man kann damit sterilisirte pflanzliche oder thierische Abkochungen gehörig fructificiren, künstliche Nahrstofflösungen aber nicht, sei es denn, dass man denselben auch Eiweiss oder Derartiges zusetzt. Was den Vf. nun bestimmt, die beim Trocknen der Papierchen stattfindenden Vorgänge auf die oxydirende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffes zurückzuführen, ist der Umstand, dass man an Hefe, die unbestritten als Typus für alle Fermentorganismen betrachtet wird, vollkommen dieselben Frscheinungen beobachten kann. Was zunächst die Existenz einer scheintodten Hefe betrifft, so hat er schon vor vielen Jahren gezeigt, dass die Hefe durch anhaltende Behandlung mit Glycerin nicht nur das Invertiren gänzlich verliert, sondern auch schliesslich zur Erzeugung von Gährung in Glykoselösungen durchaus untauglich wird. Dasselbe geschieht, wenn man Hefe mit überschüssigem Zuckerwasser vollkommen ausgähren lässt; dabei wird nicht nur ihre invertirende Kraft, aber auch ihr Gährung erregendes Unvermögen durch Ausnützung vollständig aufgehoben. Die in diesen Zustand, wo sie aller ihrer kennzeichnenden Merkmale entbehrt, versetzte Hefe ist aber nur scheintodt. Das Protoplasma nimmt, wie bei lebenden Pflanzen, kein Carmin oder Eosin auf, und wenn man die Hefe in Zuckerwasser bringt und einige Tropfen des Glycerinhefeauszuges zusetzt, so fängt sie wieder an, Gährung zu erregen. Die scheintodte Hefe verhält sich künstlichen Nährstofflösungen gegenüber vollkommen wie der atmosphärische Staub. In diesen Flüssigkeiten wächst sie nicht und erregt an Zucker, dem man denselben zusetzt, weder Inversion noch Gährung, sei es denn, dass man einige

Tropfen des Glycerinauszuges zumischt, und ihr also zurückgiebt, was das Glycerin ihr entzogen hat. Wir sind somit, wie es scheint, berechtigt, bei den Fermentorganismen allgemein einen Zustand des Scheintodes anzunehmen, der dadurch charakterisirt ist, dass Albuminaten und Albuminoiden nothwendig sind, um die Pilze wieder zu Leben und Wirksamkeit zu bringen.

Es bleibt noch übrig zu erörtern, warum Vf. annimmt, dass dieser Scheintod, der bei der Hefe durch Behandlung mit Glycerin oder durch Ausnützen ihrer Wirksamkeit hervorgerufen wird, bei den in der Luft schwimmenden Bacterien durch Oxydation zu Stande kommt. Wie schon früher erwähnt, deutet der Versuch mit den Papierchen schon darauf hin. Es kommt aber dann der triftigere Grund, dass die Hefe auch durch einfache Einwirkung des Sauerstoffgases scheintodt wird. Die Analyse ist somit nach allen Richtungen festgestellt u. Vf. glaubt deshalb annehmen zu können: 1. Dass das Bastiansche Argument gegen die Panspermie gar nicht zutrifft. 2. Dass die Fermentpilze ausser den bekannten Lebensbedingungen auch dieser unterworfen sind, dass überschüssiger Sauerstoff ausgeschlossen sein muss, weil derselbe die Pilze unwirksam macht. Die Wirkung scheint darauf zu beruhen, dass gewisse eiweisartige Körper, welche die Pilze enthalten und die zu ihrem Leben nöthig sind, durch Oxydation ausgeschieden werden; das kann man wenigstens daraus folgern, dass diese Stoffe wieder durch Albuminaten und Albuminoiden ersetzt werden können. Vielleicht sind diese Stoffe nichts anderes, als nicht organisirte Fermente, deren allgemeines Vorkommen in den Fermentpilzen sehr wahrscheinlich ist. Es würde sich somit herausstellen, dass z. B. für die Hefe, das Invertiren, das aus den Zellen abgeschieden werden kann, als solches auch bei der eigentlichen Gährung wirksam sei. Diese und viele andere wichtige physiologische Fragen, wozu der Gegenstand Veranlassung giebt, müssen weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. (Tagebl. der 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 141.)

Technische Notizen.

Herstellung künstlichen Marmors, von H. Borchard. Deutsches Patent. (Ber. Chem. Ges. 11. 1270.)

Email für Guss- und Schmiedeeisen; von Th. Raetz. Man schmelze 130 Thle. fein zerstossenes Krystallglas mit 20½ Thln. calcinirter Soda u. 12 Thln. Borsäure zusammen, zerstosse die geschmolzene Masse und hebe sie zum Gebrauche auf. Dieses Email ist glasartig durchsichtig und hält selbst auf Eisenblech vorzüglich. Man kann auch mehrere Emailschichten von verschiedener Schmelzbarkeit zum Emailliren anwenden. Die mit dem Eisen in unmittelbarer Berührung befindliche Schicht nennt man dann Grundmasse; diese fliesst nur unvollkommen, erst die zweite Lage, die Deckmasse fliesst vollkommen und ertheilt der Glasur die erforderliche Glätte. Zur Herstellung der Grundmasse werden 30 Thle. feingemahlener Feldspath mit 25 Thln. Borax zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse fein zerstossen und mit 10 Thln. Thon, 6 Thln. Feldspath und 1¾ Thln. kohlensaurer Magnesia gemischt. Diese Grundmasse wird auf die zu emaillirenden Gegenstände, mit Wasser zu einem Brei gemengt, aufgetragen und dann mit einer Deckmasse, einer fein zerstossenen, zusammengeschmolzenen Mischung von 37½ Thln. Quarzmehl, 27½ Thln. Borax, 50 Thln. Zinnoxyd, 15 Thln. Soda und 10 Thln. Salpeter bestreut. Die auf dem Geschirre gleichmässig vertheilte Masse wird vorsichtig getrocknet und in dem Muffelofen geschmolzen. (D. Metallarbeiter 1878. 302; Pol. Notizbl. 33. 304.)

Ein schwarzer Lack für Metall und Holz. 500 g Methylalkohol und 90 bis 100 g Gummilack (pulverisirt) werden in einem Gefässe gemischt. In einem anderen mischt man 500 g Steinkohlenbenzin mit 100 g gepulvertem Asphalt. Beide Mischungen bleiben unter öfterem Umrühren 2—3 Tage stehen, worauf man dieselben zu gleichen Theilen vereinigt und mit feinem Russ vermischt. Ist die Farbe zu dick, so kann man dieselbe mit einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und Benzin verdünnen. (Ind.-Bl. 15. 422.)

Herstellung von Strontiumcarbonat, von H. Grüneberg. Fein gepulverter Cölestin oder künstliches Strontiumsulphat wird mit der äquivalenten Menge gepulverten Magnesits oder künstlichen Magnesiumcarbonates nass gemengt und erwärmt. Die Umsetzung geht glatt vor sich und das entstandene Magnesiumsulphat ist leicht auszuwaschen. (D. P.; Ber. Chem. Ges. 11. 1701.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 51. Chemisches 18. December 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Thermochemische Untersuchungen, von Jul. Thomsen. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

H. Vogler, Ueber die *Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks (Ammonium carbonicum purum) und seines Verwitterungsproductes.* Grössere Stücke der ganz weissen krystallinischen durchscheinenden Masse wurden durch Abschlagen mit dem Meisel von der verwitterten äusseren Rinde befreit und nur der unverwitterte Kern zerkleinert u. dann der Analyse unterworfen. Aus derselben ergab sich die Formel $NH_4O,HO,2CO_2 + 2(NH_3,CO_2)$. Dasselbe Salz wurde dann 15 Tage lang über Schwefelsäure unter einer Glasglocke der Verwitterung überlassen, wonach der Rückstand nur noch 32,6 p. c. von der ursprünglichen Menge betrug. Die Zusammensetzung entsprach dann annähernd der Formel $NH_4O,HO,2CO_2$. Dieses verwitterte Salz ist aber nicht, wie bisher angegeben wurde, luftbeständig, sondern verdunstet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. (Ztschr. anal. Chem. 17. 451.)

Delafontaine, Ueber das *Decipium, ein neues Metall des Samarskits.* Bei Fortsetzung seiner Untersuchung über die Erden des Samarskits von Nordcarolina fand Verf. ein neues Metall, welches er Decipium nennt (von decipere, täuschen). Dieses Metall, welches übrigens die den Cerit- und Gadolinitmetallen gemeinsamen Eigenschaften besitzt, bildet ein Oxyd, dessen Acquivalent ungefähr 122 für die Formel DpO (oder besser $Dp_2O_3 = 366$) ist. Es hat von dem Didymoxyd noch nicht hinreichend scharf getrennt werden können, um zu entscheiden, ob seine Farbe weiss ist. Seine Salze sind farblos. Das Acetat krystallisirt sehr leicht und scheint weniger löslich zu sein als das des Didyms, löslicher als das des Terbiums; das Kalium-Decipiumsulphat ist wenig löslich in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulphat, aber leicht in Wasser. Das Nitrat giebt ein Absorptionsspectrum, welches im Indigo und Blau mindestens 3 Streifen zeigt. Um diese besser zu sehen, muss man sich des Sonnenlichtes bedienen. Der am meisten brechbare Streifen ist ein wenig breiter als der des Philippiums oder als *m* des Didyms; er ist ziemlich dunkel; sein Mittel entspricht ungefähr einer Wellenlänge von 416; er befindet sich nahezu in der Mitte des Raumes zwischen *G* und *H* von Fraunhofer, doch etwas näher nach *G*. Weder das Didym noch das Terbium zeigen einen Absorptionsstreifen in dieser Gegend. Derjenige, welcher das Terbium charakterisirt, ist kaum so breit. Er erscheint mehr nach rechts gerückt und liegt der Grenze des sichtbaren Spectrums so nahe, dass es einer sehr intensiven Beleuchtung mit Sonnenlicht bedarf, um ihn wahrzunehmen. Der zweite Absorptionsstreifen des Decipiums ist schmäler und intensiver; er erscheint in dem weniger brechbaren Blau; seine Mitte entspricht etwa der Wellenlänge 478. Er befindet sich fast an derselben Stelle als einer der Didymstreifen; aber seine Intensität ist im Vergleiche bedeutend stärker. Endlich beobachtet man noch weiter nach links nahe an der Grenze zwischen Blau und Grün ein sehr deutliches Minimum von Transmission, welches wohl durch das Zusammentreffen zweier nicht scharf begrenzter Streifen herrühren kann; doch ist es dem Vf. nicht gelungen, dieselben zu trennen. Vf. stellt schliesslich die Erden zusammen, welche er in dem Samarskit von Nordcarolina beobachtet hat:

Erden:	Farbe:	Aequivalent:	Charakter. Absorptionsstreifen in λ:
Yttererde	Weiss	YO = 74 (Delafontaine)	Keiner
Erbinerde	Rosa	ErO = 130 (Bunsen, Clève)	520—522
Terbinerde	Orange	TbO = 114—115 (Delaf., Marignac)	400 ca.
Philipperde	Gelb	PpO = 90 ca. (Delafontaine)	449 ca.
Deciperde	Weiss (?)	DpO = 122 ca. (ders.)	416
Thorerde	Weiss	ThO = 267,5 (ders.)	Keiner
Didymoxyd	Bräunlich	DiO = 112—114 (Marignac-Clève)	572—577
Ceroxyd	Blassgelb	—	Keiner

Die Aequivalente einiger dieser Metalle zeigen untereinander interessante numerische Relationen:

Yttrium	58
Philippium	74 oder $58 + 2 \times 8$
Terbium	98 oder $58 + 5 \times 8$
Decipium	106 ? od. $58 + 6 \times 8$
Erbium	114 oder $58 + 7 \times 8$

Betrachtet man die hier genannten Metalle als dreiatomig, so würde die Differenz 12 oder ein Vielfaches davon sein anstatt 8. (C. r. **87**. 632.)

Delafontaine, Ueber das *Didym des Cerits, wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Körper.* Seit den Arbeiten von Mosander betrachtet man das Didym als einen einfachen Körper. Aeltere Untersuchungen über das Didym des Gadolinits hatten den Vf. bereits zu der Vermuthung geführt, dass diese Ansicht eine irrige sei, eine Vermuthung, die durch seine neueren Beobachtungen über den Samarskit der Vereinigten Staaten erheblich verstärkt wurde. Bekanntlich geben die Lösungen der Didymsalze ein schönes Absorptionsspectrum, charakterisirt durch zahlreiche Streifen und Linien, deren Position von Bunsen und Lecoq de Boisbaudran sorgfältig bestimmt worden ist. Verf. hat nun aber gefunden, dass bei gleichem und selbst grösserem Gehalte das Didymnitrat aus dem Samarskit ein weniger complettes Spectrum als das des Cerits giebt. In dem am wenigsten brechbaren Blau, nahe beim Grün, zeigt das Didym des Cerits eine Gruppe von 4 schmalen, nahezu gleich weit abstehenden Streifen; der erste u. der dritte (γ = 482 und ζ = 469 nach Lecoq) sind weit deutlicher und dunkler als die beiden anderen; sie lassen sich selbst noch mit einer ziemlich verdünnten Lösung gut beobachten. Mitunter erscheinen der zweite, dritte und vierte zusammen nur als ein breites Minimum von Transmission, in dessen Mitte sich ζ sehr bestimmt abhebt. Es war dem Vf. nicht möglich, diese Gruppe unter denselben Bedingungen aufzufinden, wenn er Didymlösungen aus dem Samarskit anwandte; so verschieden auch die Versuche abgeändert wurden, so blieb doch das negative Resultat immer dasselbe. Es scheint auch, dass der mehr im Indigo gelegene Streifen, welchen Lecoq mit m bezeichnet und dessen Mitte der Wellenlänge 444 entspricht, constant weniger intensiv ist als in dem Spectrum des Ceritdidyms. Da die Substanzen, mit welchen Vf. seine letzten Versuche angestellt hatte, nicht vollständig frei von Terbin- und Deciperde waren, so konnte man argwöhnen, dass die Gegenwart dieser fremden Erden die Absorption gewisser Strahlen verhindere und anderer schwäche. Folgende Beobachtungen, wenngleich sie nicht vollständig entscheidend sind, scheinen doch dieser Annahme entgegen zu stehen. Es wurden vor den Spalt des Spectroskops zwei Röhren gebracht, von denen die eine Didymnitrat (aus dem Cerit) in mehr oder weniger verdünntem Zustande, und die zweite concentrirtes Terbiumnitrat enthielt, so dass das Licht zuerst die Didym- und dann die Terbiumlösung passiren musste. Die beiden Streifen im Blau (γ etc.) verschwanden nicht und m erlitt keine Schwächung. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass der Cerit wenigstens ein neues Element enthält, welches durch die oben angegebenen blauen Linien charakterisirt ist, da diese dem Spectrum des Didyms aus Samarskit fehlen. (C. r. **87**. 634.)

4. Organische Chemie.

F. Salomon, Ueber die *Reaction von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke.* Vf. hat gefunden, dass die Jodreaction mit dem Augenblicke aufhört, wo alle Stärke in Lösung ist und zieht daraus den Schluss, dass die Färbungen, welche man mit Jod in den Lösungen erhält, nicht von verschiedenen Dextrinen, sondern lediglich von der Stärke selbst bedingt sind. Ferner ergiebt sich aus den Versuchen, dass von dem Augenblicke der vollständigen Lösung der Stärke an die Drehung des neben dem entstandenen Zucker in Lösung befindlichen Dextrins allmälig abnimmt, und zwar bei Anwendung verdünnter Säuren bis auf die Hälfte, bei concentrirten Säuren bis auf $^1/_4$, so dass die spec. Drehung des in der Flüssigkeit befindlichen Dextrins zuletzt derjenigen des Stärkezuckers gleich wird. Den Vorgang der Verzuckerung selbst hält der Verf. für einen nach Art der Aetherbildung verlaufenden

Process, da bei Anwendung der doppelten Schwefelsäuremenge auch die Zuckerbildung in der Zeiteinheit verdoppelt wird u. in der Lösung öfter eine ein lösliches Barytsalz bildende Säure nachgewiesen werden konnte, welche wahrscheinlich macht, dass der Aether schwefelsaure analoge Zwischenproducte darstellt. Vf. ist mit der Fortführung der Untersuchung beschäftigt und hofft bald nähere Aufschlüsse über die Natur dieser Säure und der Reaction bringen zu können. (Tagebl. der 51. Naturf.-Versamml. zu Cassel 1878. 240.)

Ch. A. Bell, Weitere Beobachtungen über *Pyrrol* und seine Derivate: Ueber das sog. *Aethylpyrrol* Lubawin's. In einer früheren Mittheilung beschrieb Vf. eine Reihe von Basen, welche sich vom Pyrrol durch Substitution eines Wasserstoffatomes durch verschiedene Alkoholradicale ableiten (S. 3 und 49). Die eine von ihnen, das *Aethylpyrrol*, $C_4H_4N(C_2H_5)$, weicht in ihren Eigenschaften stark von der ähnlichen Base ab, die früher Lubawin beschrieben hat und welche er durch Einwirkung von Aethyljodid auf Pyrrolkalium erhielt (1870. 22). Vf. hat Lubawin's Versuche wiederholt und ist dadurch zu der Ueberzeugung gekommen, dass Letzterem ein Gemenge vorgelegen hat und dass somit nur ein Aethylderivat des Pyrrols bekannt ist. Durch Kochen mit Salzsäure geht dasselbe in eine neue Base über. Die Analysen verschiedener Proben ergaben keine bestimmte Zusammensetzung; es lässt sich am besten die Formel $C_{16}H_{24}N_2O_3$ ableiten. Ein derartiger Körper könnte nach der Gleichung $3C_6H_9N + 2H_2O = C_{16}H_{24}N_2O_3 + (C_2H_5)H_2N$ entstehen. Mit Brom wurde aus dem Aethylpyrrol ein Substitutionsproduct, $C_4Br_4NC_2H_5$, erhalten. — Das *Diäthylcarbopyrrolamid*, $C_4H_3N(C_2H_5)CONHC_2H_5$, giebt mit Bromwasser geschüttelt zwei neue Körper, ein Trisubstitutionsproduct des Amids, $C_4Br_2N(C_2H_5)CONHC_2H_5$, und eine Verbindung von der Formel $C_9H_{12}Br_2N_2O_2$, welche auch aus ersterem durch weitere Behandlung mit Bromwasser erhalten werden kann:

$$C_9H_{11}Br_3N_2O + Br_2 + 2H_2O = C_9H_{12}Br_2N_2O_3 + 3HBr.$$

Auch *Dimethylcarbopyrrolamid*, $C_4H_3N(CH_3)CONHCH_3$, liefert beim Behandeln mit Bromwasser zwei Producte. Das eine konnte noch nicht isolirt werden, das andere hat die Zusammensetzung $C_7H_8Br_2N_2O_2$. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1810.)

F. v. Spitzer, Ueber *ein vom Campher derivirendes Camphen* und die Synthese seiner Homologen. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1815; C.-Bl. 1878. 680.)

F. v. Spitzer, Zur Kenntniss der *Campherchloride*. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1818; C.-Bl. 1878. 680.)

Ad. Claus und **Buchler**, Zur Kenntniss der *Chinaalkaloide*. Aus einem von der Braunschweiger Chininfabrik bezogenen Rohmateriale wurde eine Base in schönen grossen farblosen, glasglänzenden Krystallen erhalten, welche bei 203–205° schmolz. Die Analyse ergab dafür dieselbe Formel, welche Hesse für das Homocinchonidin aufgestellt hat: $C_{19}H_{22}N_2O$. Mit 1 Mol. Jodäthyl verbindet sich diese Base leicht und das Product giebt mit Silbersalzen unter Abscheidung von Jodsilber die den Säuren der ersteren entsprechenden Salze der äthylirten Ammoniumbase. Durch Silberoxyd entsteht aus der Jodäthylverbindung eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krystallisirende, mit Begierde Kohlensäure anziehende Base, die alle Eigenschaften eines quaternären Ammoniumoxydes besitzt. Von dieser Base wurde bis jetzt nur das salzsaure Platindoppelsalz analysirt: $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. — Durch verdünnte Säuren wird die Jodäthylverbindung je nach den Mengen u. Concentrationen derselben mehr oder weniger schnell unter Abscheidung eines rothbraunen, nach dem Trocknen Metallglanz annehmenden Niederschlages zersetzt. Dieser ist das Perjodid von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.J_2$. Daneben entstehen bei der Einwirkung von verdünnten Säuren deren Salze mit der oben beschriebenen Ammoniumbase, und für die Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure konnte beim Eindampfen der wässerigen Lösung deutlich der Geruch nach schwefliger Säure nachgewiesen werden, so dass sich, wenn man der Kürze halber die Base mit *X* bezeichnet, die Umsetzung mit Schwefelsäure in folgender Gleichung ausdrücken lässt:

$$3(X.C_2H_5J) + H_2SO_4 = X.C_2H_5J.J_2 + (X.C_2H_5)_2.SO_4 + H_2,$$

wobei nun weiter die zwei frei werdenden H-Atome eine Reduction eines Theiles der überschüssigen Schwefelsäure bewirken. Stimmt somit diese Base in dem Verhalten ihrer Jodäthylverbindungen mit den anderen Alkaloiden der Chinarinde vollkommen überein, so zeigt sich nach einer anderen Richtung hin eine den bis jetzt bekannten Thatsachen gegenüber sehr bemerkenswerthe Reaction. Kocht man nämlich ihre Jodäthylverbindung mit Kalilauge, so ist auch bei Anwendung verdünnter Lösungen eine zersetzende Einwirkung der letzteren nicht zu verkennen, und es gelingt schon nach verhältnissmässig nicht einmal langem Sieden durch Schütteln mit Aether wenigstens geringe Mengen einer Substanz auszuziehen, die sich sofort als eine neue Base charakterisirt. Wendet man conc. Kalilauge an, so genügt etwa 6- bis 8stündiges Kochen, um die vollständige Zersetzung auch grösserer Mengen der Jodäthylverbindung zu erzielen; die Krystalle der letzteren, die Anfangs nur zusammenbacken und schwerer als die Lauge in dieser Form zu Boden sinken, sind dann in ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel verwandelt, welches von Aether vollständig aufgenommen wird. Nach dem Eindunsten der abgehobenen ätherischen Lösung hinterbleibt eine nach einigen Tagen krystallinisch erstarrende Masse, aus der durch Abpressen,

Umkrystallisiren aus wässerigem Weingeiste und Entfärben mittels Thierkohle leicht die neue Base rein erhalten werden kann. In Wasser unlöslich, wird sie von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. leicht aufgenommen und sie krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in langen glänzenden, weissen Nadeln, die wasserfrei sind und bei 90 bis 91°C. unzersetzt schmelzen. Die Analysen führten zu der Formel $C_{21}H_{26}N_2O$. Da die Base sich also in ihrer Zusammensetzung von der ursprünglichen Base um C_2H_4 unterscheidet, nennen sie die Vfl. vor der Hand *Aethylhomocinchonidin*. Mit verdünnten Säuren bildet sie leicht lösliche, schwer krystallisirende neutrale Salze, aus deren Lösung durch Ammoniak die freie Base gefällt wird. Vff. haben bis jetzt nur das Platinchloriddoppelsalz untersucht, das nach der Formel $C_{21}H_{26}N_2O.2\,HCl.PtCl_4 + H_2O$ zusammengesetzt, also mit dem oben erwähnten Doppelsalze der Ammoniumbase isomer, durch den Gehalt an Krystallwasser wie durch seine Form aber wesentlich von demselben unterschieden ist. Während das letztere nämlich, wenn krystallisirt, in prismatischer Form erhalten wird, bildet diese Verbindung deutlich unter dem Mikroskop erkennbare gelbe Blättchen. Mit Jodäthyl bildet die neue Base wieder leicht eine in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{21}H_{26}N_2O.C_2H_5J$, die bei 236° C. unter Zersetzung schmilzt.

Claus knüpft hieran noch folgende Bemerkungen: „Es wird nicht auffallen, dass ich nach diesen Beobachtungen nicht nur die Jodäthylverbindungen der anderen Chinaalkaloide in Betreff ihrer Umsetzungsfähigkeit mit Kali zu prüfen angefangen habe, sondern dass ich neben noch anderen, als tertiäre Ammoniakbasen angesprochenen Alkaloiden vor Allem eine grössere Zahl der verschiedensten, synthetisch dargestellten quaternären Ammoniumjodide in die Untersuchung gezogen habe. In ersterer Hinsicht kann ich schon jetzt mittheilen, dass alle Chinaalkaloide, trotz der früheren gegensätzlichen Angaben, in dem Verhalten ihrer Jodäthylverbindungen gegen Kali mit dem oben beschriebenen übereinstimmen. Aethylchinin und Aethylcinchonin sind bereits in reinem Zustande dargestellt. Aber auch in letzterer Hinsicht versprechen die angestellten Vorversuche äusserst interessante Resultate, denn während solche Ammoniumjodide, wie Tetramethylammoniumjodid etc., der alten Regel entsprechend, auch bei lange anhaltendem Kochen mit ganz concentrirter Kalilauge absolut keine Veränderung erleiden, sind andere, die einen aromatischen Rest enthalten, wie z. B. Phenyltrimethylammoniumjodid, entschieden nicht von gleicher Beständigkeit, und wieder andere, die einen sogen. ungesättigten Rest enthalten, wie Allyltrimethylammoniumjodid, zeigen ebenfalls ein abweichendes Verhalten. Scheinen nun diese Beobachtungen auch darauf hinzuweisen, dass die eigenthümliche doppelte Umsetzungsfähigkeit der Alkylhalogenverbindungen der Chinaalkaloide gegen Silberoxyd u. Kalihydrat durch die Structur der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffkerne bedingt sein möchte, so ist es doch andererseits nicht unmöglich, dass auch das zweite in ihrem Molekül enthaltene Stickstoffatom eine wesentliche Rolle dabei spielt. Aus dieser Ueberlegung werde ich nicht ermangeln, eine Reihe synthetisch dargestellter Diamine der verschiedensten Structuren in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Denn dass die Chinaalkaloide wirklich als Diamine aufgefasst werden müssen, das geht wohl schon aus der Existenz ihrer sogen. sauren Salze hervor; aber neuerdings ist es uns gelungen, einen weiteren Beweis in diesem Sinne zu liefern. Es gelingt nämlich leicht, Verbindungen mit 2 Molekülen Alkylhalogenen herzustellen, wenn man die Basen mit einem Ueberschusse der letzteren in verschlossenen Röhren einige Zeit auf höhere Temperatur erhitzt; in einigen Fällen sogar, wenn man solche Gemische längere Zeit in verstopften Gefässen sich selbst überlässt. Auf die letztere Weise haben wir z. B. die Dijodäthylverbindung des sogen. Homocinchonidins zuerst erhalten in prachtvoll goldgelben durchsichtigen Krystallen. Diese schmelzen bei 255°C. unter Zersetzung, lösen sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und sind in Aether unlöslich. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 105°C. verlieren. Durch Behandeln der wässerigen Lösung dieser Verbindung mit Silberoxyd wird alles Jod als Jodsilber gefällt, während eine in Wasser äusserst leicht lösliche Base entsteht, von der wir es noch dahingestellt sein lassen müssen, ob sie wirklich ein zweifaches Ammoniumoxydhydrat repräsentirt. Auch anhaltendes Kochen mit concentriter Kalilauge entzieht der Dijodäthylverbindung alles Jod, während ein brauner ölartiger Körper gebildet wird, der aber noch keiner weiteren Untersuchung unterzogen werden konnte. Auch das Cinchonin (Schmelzp. 153°) giebt mit Leichtigkeit eine derartige Dijodäthylverbindung, die in den prachtvollsten bernsteingelben Krystallen aus wässeriger Lösung anschiesst und in gleicher Weise die oben genannten Umsetzungen zeigt. Alle diese Verbindungen werde ich im bevorstehenden Semester in grösseren Mengen darstellen lassen und ich behalte mir hiermit deren eingehendere Untersuchung vor." (Ber. Chem. Ges. 11. 1820.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Thaer, Experimenteller Beitrag zur Lösung der Frage, *wie viel Stickstoff müssen wir der Culturpflanze bieten, damit sie sich als Feldfrucht normal entwickle?* Die Versuche sind auf dem landwirthschaftlichen Versuchsfelde der Universität Giessen angestellt worden.

Dasselbe ist nicht das frühere Liebig'sche, sondern ein physikalisch besser zusammengesetzter Boden. Es wird zunächst die Analyse des Ackerbodens gegeben, danach die Düngung seit dem Jahre 1872, welche nur mit chemisch-analysirtem künstlichen Dünger ausgeführt war. Das Stickstoffquantum, welches in diesen sieben Jahren einem ausgewählten Morgen Landes geboten war, betrug 89,5 Pfund. Die Früchte, welche dem Boden in diesem Zeitraume entnommen waren, enthielten 198,69 Pfund Stickstoff; mithin hatte der Boden 109,19 Pfund mehr in der Ernte gegeben, als ihm in der künstlichen Düngung zugeführt war. Das Quantum des durch Düngung gegebenen Stickstoffes betrug mithin 45 p. c., das ausserdem durch die Atmosphäre gelieferte 55 p. c. Eine weitere Frage war, wie hoch darf die Stickstoffgabe bei gleichzeitiger reichlicher Zufuhr aller sonstigen Pflanzennährstoffe getrieben werden, dass der Ertrag sich steigere, ohne Lager zu geben? Durch comparative Versuche ermittelt Vf. den Antheil bis auf 75 p. c. des in der reifen Pflanze enthaltenen Stickstoffes, welcher im Dünger der Pflanze bei freier Feldcultur gegeben werden dürfe. (Tagebl. der 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 248.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Mallet, Ueber den *Barcenit, ein neues Antimoniat* von Huitzuco in Mexico. Dieses Mineral, welches Vf. durch Mariano Barcena erhielt, war als Begleiter des Livingstonits (ein Sulphid von Antimon, Quecksilber und Eisen, beschrieben von Barcena selbst) gefunden worden. Die chemische Untersuchng desselben, ausgeführt von **J. R. Santos,** ergab 2,82 Schwefel, 20,75 Quecksilber, 3,88 Calcium, 50,11 Antimon, 17,61 Sauerstoff, 3,50 gebundenes Wasser, 1,23 Wasser bei 130° entweichend, und 0,10 Kieselsäure. Der Schwefel ist jedenfalls ganz an Quecksilber gebunden. Zieht man den Schwefel und eine äquivalente Menge Quecksilber ab, so erhält man folgende Atomverhältnisse: 16 Hg, 97 Ca, 418 Sb, 1101 O und 194 H_2O, entsprechend 16 HgO + 97 CaO = 113 R"O, 28,5 Sb_2O_3, 180,5 Sb_2O_5 und 194 H_2O, oder angenähert 4 R"O, 1 Sb_2O_3, 6,3 Sb_2O_5 und 6,8 H_2O. Dies entspricht einer Mischung von 4R"O, 1 Sb_2O_3, 5 Sb_2O_5 mit 1,3 Sb_2O_5 und 6,8 H_2O oder genähert 1:5. Das Mineral scheint demnach ein Gemisch von Quecksilbersulphid mit Antimonsäure und einem Antimoniat von Calcium, Quecksilber und Antimonsesquioxyd zu sein. (Amer. Journ. [3] **16.** 306.)

A. von Planta-Reichenau, *Neue Analysen* (1878) *der Heilquellen von Passugg, Solis und Tiefenkasten im Canton Graubündten.* (Ber. Chem. Ges. **11.** 1793.)

J. L. Smith, Ueber das *gediegene Eisen von Grönland und den Basalt, welcher es einschliesst.* Nachdem Nordenskiöld (1872. 118) das merkwürdige Vorkommen von gediegenem Eisen in Nordgrönland entdeckt hatte, haben sich zahlreiche Beobachter mit demselben beschäftigt, unter Anderen G. Nauckhoff, G. Lindström, Johnstrup, K. S. V. Steenstrup, Tschermak, Daubrée und Wöhler. Alle mit Ausnahme von Johnstrupp und Steenstrupp haben das Eisen als ein meteorisches bezeichnet; nur Daubrée erhob einige Zweifel dagegen (1872. 521). Auch Vf. hegte für sich, bald nachdem er Probestücke des Basaltes und des Eisens erhalten hatte, die Ueberzeugung von dem terrestrischen Ursprunge des Minerals, doch war er auf Grund seiner wenigen Beobachtungen noch nicht in der Lage, diese seine Ansicht auszusprechen und zu vertreten. Seitdem sind ihm aus dem königl. Museum zu Stockholm 50 kg des Eisens zur Verfügung gestellt worden und ausserdem noch eine grosse Zahl derjenigen Proben, an welchen Nordenskiöld selbst und Lindström ihre Beobachtungen gemacht hatten. Ferner sandte ihm Johnstrupp Proben aus dem mineralischen Museum von Copenhagen, welche alle bis jetzt bekannten Varietäten umfassen. Unter den Basalten waren Vorkommen von Ovifak sowie andere nebst nickelhaltigen Kiesen aus anderen Gegenden Grönlands. Namentlich die letzteren erwiesen sich bei der speciellen Untersuchung über den Gegenstand von grosser Bedeutung. Vf. hat darüber nun ein Werk veröffentlicht, welches 6 Capitel umfasst: 1. Natur des gediegenen Eisens und des Basaltes; chemische und physikalische Eigenschaften derselben. 2. Geologischer Charakter der Insel Disko und lithologischer Charakter der Gesteine, welche das gediegene Eisen einschliessen; Vergleichung dieser Gesteine mit denen, welche kein Eisen enthalten, und mit Basalt von anderen Fundorten; Bemerkungen über die kolossalen Basaltformationen Grönlands, welche die Steinkohlenformation und andere an vegetabilischen Ueberresten reiche Formationen durchdringen. 3. Natur der anderen mit dem Eisen und Basalt zusammengefundenen Mineralien und deren Beziehungen in Bezug auf das Eisen und die Gesteine. 4. Zusammensetzung der basaltischen Gesteine aus anderen Gegenden Grönlands und specielle Untersuchung eines eisenhaltigen Basaltes von Assuk auf der Insel Disko. 5. Verschiedenheit zwischen dem gediegenen Eisen von Ofiyak und allen bekannten Meteoriten: Unmöglichkeit den Ursprung dieses Metalles anders zu erklären, als dass man es als ein Element des Basaltes auffasst. 6. Andere vermeintliche Meteoriten Grönlands und aus dem natürlichen Eisen bereitete Messer der Bewohner des Landes. Die Resultate dieser langen Untersuchung führen den Vf. zu der absoluten Ueberzeugung, dass dieses Eisen terrestrischen Ursprungs und in vielen Fällen so innig mit dem Basalt vereint ist, dass die Feldspath- und anderen Krystalle des

letzteren die Eisentheilchen förmlich durchdringen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Eisen ein secundäres Product, entstanden durch die zersetzende Wirkung der Lignitlager und anderer organischer Substanzen, welche von den immensen Basalteruptionen durchbrochen und davon überfluthet worden sind. (C. r. 87. 674.)

7. Analytische Chemie.

G. F. Becker, Ueber *Berechnung auf den luftleeren Raum bei der chemischen Analyse.* (Amer. J. [3] 16. 265.)

H. Wattenberg, Zur *Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* Von einer Mittheilung Erlenmeyer's ausgehend [wonach 1. 1 Gewthl. saurer phosphorsaurer Kalk (Monocalciumphosphat) erst in 700 Gewthln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich ist, 2. durch eine kleine Menge von Wasser ein grösserer oder geringerer Theil des genannten Salzes zersetzt wird, 3. die bisher angewendeten Digestionsmethoden bei Superphosphaten ohne freie Phosphorsäure nur dann richtige Resultate geben, wenn die zur Digestion verwendete Wassermenge mindestens das 700fache des in dem Superphosphat enthaltenen sauren Phosphates beträgt], stellte Vf. auf Anregung Heinzerling's Versuche über das Verhalten des sauren phosphors. Kalkes gegen Wasser an. — Seine Untersuchungen sollten namentlich die Frage beantworten: Erleidet das in den Superphosphaten enthaltene Monocalciumphosphat (saurer phosphorsaurer Kalk) bei dem von der Magdeburger Conferenz angenommenen Digestionsverfahren unter Umständen eine Veränderung in der Weise, dass sich dadurch ein unlösliches phosphors. Kalksalz (Dicalciumphosphat) abscheidet u. wird in Folge davon bei der Anwendung dieses Verfahrens unter Umständen weniger lösliche Phosphorsäure gefunden, als der Wirklichkeit entspricht? Vf. berichtete zunächst über die Darstellungsweisen und Analysen des Monocalciumphosphates, hebt dabei hervor, dass bei der Analyse 0,2—0,5 p. c. Phosphorsäure mehr gefunden wurde, als der berechneten Formel entspricht, u. ging dann zu den Untersuchungen über das Verhalten des Monocalciumphosphates gegen Wasser über. Die Hauptuntersuchung zielte dahin, festzustellen, ob das reine Monocalciumphosphat durch Zusammenbringen mit einer geringeren Menge Wasser, als nach Erlenmeyer's Angabe zur vollständigen Lösung erforderlich, so bedeutend zersetzt wird, dass die Phosphorsäurebestimmung in der Lösung ein wesentliches Deficit an Phosphorsäure liefert, oder ob die Zersetzung so gering ist, dass dieselbe keinen Einfluss auf die Analyse hat. Die Phosphorsäurebestimmungen wurden theils nach der Molybdänmethode, theils nach dem Titrirverfahren ausgeführt. Bei letzterem wurde nebenher noch der Einfluss der Verdünnung auf das Eintreten der Endreaction geprüft. Vom Monocalciumphosphat wurde soviel mit Wasser behandelt, als der Berechnung nach etwa in 20g 10g 5g eines hochprocentigen und eines niedrigprocentigen Superphosphates enthalten war. Die angewendete Menge des Salzes verhielt sich zur Menge des Wassers im ersten Falle wie: 1 : 144, 1 : 288, 1 : 576, im zweiten wie: 1 : 400, 1 : 800, 1 : 1600. Die Analysen dieser Extracte gaben fast genau dieselben Resultate wie die directe Analyse des Salzes geliefert hatte, trotzdem sich in den Extracten 1 : 144, 1 : 288 und 1 : 400 eine Spur von Dicalciumphosphat ausgeschieden hatte. Die Zersetzung, welche das Monocalciumphosphat durch Behandlung mit geringeren Mengen Wasser, bis zu 144 Gewichtstheilen Wasser auf 1 Gewthl. Salz herab erleidet (entsprechend dem bei der Extraction 20procent. Superphosphate nach dem Magdeburger Verfahren in Anwendung kommenden Verhältnisse) ist demnach so gering und unerheblich, dass es auf die Analyse keinen Einfluss hat. Bei der Titration der verschiedenen Verdünnungsgrade wurde die Wahrnehmung gemacht, dass bei sehr starker Verdünnung die Endreaction auf Blutlaugensalz nicht so präcise u. markirt auftrat, wie dies sonst der Fall ist. Da das geringe Plus an Phosphorsäure, welches die Analyse ergeben hatte, möglicher Weise etwas anhaftende freie Phosphorsäure sein konnte, so war es nicht unmöglich, dass dadurch die Zersetzung des Salzes bei der Behandlung mit Wasser verhindert werden konnte. Um zu prüfen, wie es sich damit in Wirklichkeit verhielt, wurden Versuche in der Weise angestellt, dass dem Monocalciumphosphat theils Dicalcium- theils Tricalciumphosphat zugesetzt und diese Gemenge der Digestion mit Wasser unterworfen wurden. Es war dabei zu erwarten, dass die etwa noch vorhandene freie Phosphorsäure sich mit einem Theile des Kalkes dieser Salze zu Monocalciumphosphat absättigen und dadurch ihren günstigen Einfluss auf die Lösung desselben einbüssen würde. Es stellte sich hierbei jedoch das Resultat heraus, dass der geringe Ueberschuss an Phosphorsäure keinen Einfluss auf die zugesetzten Salze ausgeübt hatte, dass vielmehr in allen Fällen dieselbe Menge Phosphorsäure gefunden wurde, welche die directe Analyse des Salzes ergeben hatte. Vf. berichtete zum Schluss über analoge Untersuchungen mit einigen käuflichen Superphosphaten. Bei diesen Untersuchungen stellten sich, einige geringe Differenzen abgerechnet, ähnliche Resultate heraus, wie die Versuche mit reinem sauren phosphorsauren Kalke ergeben hatten. Die Untersuchungen haben mithin gezeigt, dass sowohl bei der Extraction von reinem Monocalciumphosphat (bis zu 144 Gewthln. Wasser auf 1 Gewthl. Salz herab) als auch bei der Extraction käuflicher Superphosphate, die grössere oder ge-

ringere Verdünnung auf die lösliche Phosphorsäure keinen nachtheiligen Einfluss hat. (Tagebl. des 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 247.)

A. Link und **Q. Meeckel**, Ueber die *Empfindlichkeit einiger Reactionen auf Blausäure*: Silber-, Berlinerblau-, Rhodan-, Guajakkupfer- und Jodamylum-Reaction. Als empfindlichste bewährte sich auch hier wieder, wie schon lange bekannt, die Rhodanreaction, welche noch bei einer Verdünnung von 1 : 4000000 eine rothe Färbung gab; Guajakkupfer bei 1 : 3000000 geringe Bläuung. Die übrigen treten bedeutend zurück. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 455.)

G. C. Wittstein, Ueber *Bestimmung von Alkohol und Extract in Bier und Wein*. Gegenüber den mancherlei Methoden, welche in neuerer Zeit zu diesem Zwecke empfohlen worden sind, weist Verf. auf ein bereits in den Jahren 1835 und 1836 veröffentlichtes Verfahren von **J. N. v. Fuchs** hin, welches er auch heute noch für beachtenswerth hält. Die betreffende Abhandlung ist im Pol. Journ. **62**. 302, in Erdmann's Journal **9**. 401 und Ann. Chem. Pharm. **22**. 254 veröffentlicht. Zwar ist die Fuchs'sche hallymetrische Bierprobe mehreren Angriffen ausgesetzt gewesen, allein sie hat dieselben siegreich bestanden. Es lag nahe die hallymetrische Bestimmung des Alkohols und Extractes im Biere auch auf den Wein zu übertragen, und hiermit hat sich Vf. in neuerer Zeit beschäftigt. Da das Hallymeter auf das jetzt ausser Cours gesetzte bayrische Apothekergewicht (von dem 16 Gran genau = 1 g sind) eingerichtet ist, so muss man letzteres auch jetzt noch zu den Proben anwenden oder wenigstens festhalten, dass jeder Theilstrich des Hallymeters $^1/_{16}$ (= 1 Gran) Kochsalz fasst. In Erwägung, dass selbst die gewöhnlichen Weine reicher an Alkohol sind als das Bier, dürfen, damit die hohle Scala des Hallymeter im Stande ist, alles nicht gelöste Kochsalz in sich aufzunehmen, das erste Mal nicht 330, sondern nur 300, und bei sehr starken Weinen, wie Marsala, Xeres etc. nur 290 oder 280 Gran Kochsalz abgewogen werden. Das zweite Mal dagegen sind immer 350 Gran Kochsalz erforderlich. Da bei der zweiten Probe die erste Operation darin besteht: 1000 Gran Wein recht langsam auf etwa die Hälfte einzuengen, so bietet sich dadurch zugleich die beste Gelegenheit dar, an dem Geruche der entweichenden Dämpfe das Aroma, welches jedem ächten Traubenweine eigen ist, sofort zu erkennen, und damit zu entscheiden, ob man einen Natur- oder Kunstwein vor sich hat. Ehe Vf. das hallymetrische Verfahren auf den Wein ausdehnte, stellte er zu seiner eigenen Beruhigung einige vergleichende Versuche an, indem er in einem u. demselben Weine sowohl hallymetrisch, als auch durch Destillation u. Eintrocknen Alkohol und Extract bestimmte; und erst als er befriedigende Resultate erhalten hatte, verliess er das Destilliren und Eintroeknen, weil er im ersten Falle in 1 Stunde das erreichte, wozu im zweiten Falle wenigstens 5—6 Stunden erforderlich gewesen wären. — Bei dieser Gelegenheit macht er den Vorschlag, den Alkohol bei Weinen ebenso wie es beim Biere geschieht, nur in Gewichtsprocenten auszudrücken und dadurch in das Ergebniss der Analyse vollständige Gleichförmigkeit zu bringen, denn man drückt ja auch den Gehalt an Extract, Säure, Zucker, Glycerin etc. gewöhnlich nicht volumetrisch aus. Für den Auftraggeber mögen die höheren Volumzahlen des Alkoholgehaltes mehr Verlockendes haben, und wenn er darauf besteht, so können ihm dieselben ja gegeben werden, jedoch nur neben den Gewichtszahlen. (Pharm. Centralh. **19**. 412.)

8. Technische Chemie.

G. Ph. Schweder, Ueber die *Verhüttung geschwefelter Nickelerze* mit besonderer Berücksichtigung der dabei stattfindenden chemischen Reactionen. (B.- und Hüttenm.-Ztng. **37**. 378.)

J. E. Stead, *Entfernung des Phosphors aus Eisenerzen*. Vf. beurtheilt nach eigenen Versuchen über mehrere Methoden zur Entfernung der Phosphorsäure aus Eisenerzen dieselben sämmtlich ungünstig; indessen scheint das Verfahren Jacobi's annähernd gute Resultate geliefert zu haben, jedenfalls zufriedenstellender als die übrigen. Die Versuche wurden mit Cleveländer Eisensteinen in nachstehender Weise angestellt:

Jacobi's Verfahren besteht darin, dass man das poröse Erz in grossen Behältern der Einwirkung von schwefliger Säure aussetzt, welche durch Rösten von Schwefelkies erzeugt wird. Der Ueberschuss der Säure wird in Cokesthürmen condensirt. Ungefähr 90 p. c. des Phosphors kann durch diese Operation aus dem Erze ausgezogen werden. Der Ueberschuss an schwefliger Säure wird durch einfaches Kochen wieder gewonnen, das gelöste Phosphat nach Entfernung der Säure gefällt, getrocknet und zu einem Preise verkauft, der die Kosten des Verfahrens decken soll.

Stead's Versuche nach der Jacobi'schen Methode mit Cleveländer Erzen ergaben folgende Resultate:

	PO_5 im Erze	PO_5 gelöst	PO_5 zurückleitend
	p. c.	p. c.	p. c.
Nr. 1	1,73	1,64	0,09
Nr. 2	1,80	1,71	0,09
Nr. 3	1,34	1,16	0,18
Nr. 4	1,14	0,97	0,17

durchschnittlich = 90 p. c.

Bei diesen Versuchen wurde das Erz calcinirt und fein gepulvert und dann während 24 Stunden mit dem 30fachen Gewichte einer 10procentigen wässerigen Lösung von schwefeliger Säure behandelt. Versuche mit Stückerzen und derselben Lösung ergaben nach 3 Tagen eine Ausscheidung von nur 15 p. c. Phosphorsäure und zur Ausscheidung von 90 p. c. war eine viel stärkere Säure und Behandlung mit derselben während 10 Tagen erforderlich. Es scheint daher nach diesen Resultaten, dass der praktische Erfolg des Jacobi'schen Verfahrens zum grossen Theil von den physikalischen Eigenschaften der Erze abhängig ist. Diejenigen Erze, welche nach dem Calciniren sehr porös werden, werden voraussichtlich die besten Resultate ergeben, da die chemische Natur der phosphorhaltigen Verunreinigungen in allen Fällen dieselbe ist. Es muss jedoch bemerkt werden, dass Stead's Verfahren von dem durch Jacobi empfohlenen und angewandten abweicht, insofern der Erstere eine Lösung von schwefeliger Säure benutzt, während der Letztere einen continuirlichen Gasstrom anwendet, welcher beständig durch Wasserstrahlen von oben ausgewaschen wird. Letzteres Verfahren liefert jedenfalls bessere Resultate als das Stead'sche, da es nicht nur ein vollständiges Durchdringen der einwirkenden Säure gewährleistet, sondern auch in beständiger Aufeinanderfolge frische Theile des Lösungsmittels mit den Erztheilen in Berührung bringt. Vf. berichtet ausserdem über seine Versuche nach der von Forbes angegebenen Methode, welche auf der Wirkung von Steinsalz beim Zusammenschmelzen mit Eisenphosphaten beruht. Man sättigt darnach das poröse Erz mit einer starken Salzlösung, verdunstet das Wasser durch Erwärmen und calcinirt. Dadurch soll die Phosphorsäure in Wasser löslich gemacht werden, so dass zu ihrer Entfernung das Erz nur ausgewaschen zu werden braucht. Die erhaltenen Resultate waren gänzlich ungenügend, da selbst nach dem Schmelzen des gepulverten Erzes mit Salz während einer Stunde, ein vollständigeres Verfahren zur Beurtheilung der Wirksamkeit der Reaction als das vorher angegebene, keine Phosphorsäure löslich geworden war.

Ein ferneres von Stead versuchtes Verfahren war die Behandlung mit Soda, darauf beruhend, dass beim Zusammenschmelzen von Soda mit phosphorsaurem Kalk sich ein lösliches Phosphat und unlöslicher kohlensaurer Kalk bilden. Nach diesem chemischen Vorgange erscheint es wahrscheinlich, dass, wenn durch eine gesättigte Lösung eine genügende Menge Soda in die Erzstücke eingeführt wird, bei darauf folgendem Calciniren die erwähnte Reaction vor sich gehen muss, und zwar so, dass ein bedeutender Procentgehalt der phosphorhaltigen Verunreinigung in lösliche Form übergeführt wird, wenn nur die Ausscheidung durch Auswaschen leicht bewerkstelligt werden könnte. Diese Erwartung wurde bei dem Clevelander Erze nicht erfüllt, da die Menge des Carbonats, welche in das Erz eingeführt werden konnte, sich als unzureichend erwies, mehr als blosse Spuren von Phosphor zu entfernen. (Polyt. Review; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **37**. 381.)

C. W. Siemens' und **Du Puy's** *directe Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl aus Erzen.* (Pol. J. **230**. 84. 181.)

Cl. Winkler, Das *Aluminium* auf der Pariser Weltausstellung 1878. (Polyt. Journ. **230**. 159.)

N. S. Keith, *Entsilbern und Raffiniren von Werkblei mittels Elektrolyse.* Das Blei wird in Kesseln eingeschmolzen und am Boden derselben durch einen Ausfluss frei von Schaum und Schmutz in ein Gefäss abgezogen, aus welchem es in dünne Platten gegossen wird. Diese werden an Querträger durch Schrauben befestigt, eine jede mit einem Sacke überzogen und dann in Fällgefässe gebracht, welche aus Eisenblech oder Holz hergestellt und mit der Lösung eines Bleisalzes (Bleizucker oder Chlorblei) gefüllt sind. In jedem Gefässe hängt ausserdem noch eine Reihe dünner Bleche von einem Metalle, welches von der Lösung nicht angegriffen wird (Kupfer, Bronze, Blei etc.) u. zwar ebenfalls an Querträgern. Die Bleiplatten sind mit dem positiven, die Kupferplatten mit dem negativen Pole einer Weston'schen dynamoelektrischen Maschine verbunden. Wird die Maschine in Gang gesetzt, so steigt zunächst die Temperatur, das Blei löst sich und schlägt sich an den Kupferplatten in krystallinischer Gestalt nieder. Sind jene nahezu aufgelöst, so werden sie durch neue ersetzt und die übrig bleibenden Stücke zum Schmelzen und Giessen zurückgegeben. Der Bleiniederschlag ist von geringer Cohäsion und wird zeitweilig aus den Fällkästen ausgeräumt und durch Pressen von der anhängenden Lösung befreit. Die hierdurch gewonnenen Kuchen, Barren oder sonstwie geformten Körper von reinem Blei sind hinreichend fest und vertragen Transport. Die von den Bleiplattenresten abgenommenen Säcke werden

umgewendet und in Wasser gespült, um den feinen zurückgebliebenen Rückstand zu entfernen, worauf sie wiederholt zum Einsacken neuer Platten Verwendung finden. Die Reste der Platten werden, bevor sie zum Einschmelzen kommen, in Wasser abgebürstet. Der so gewonnene pulverige Niederschlag enthält alle Verunreinigungen und Nebenbestandtheile des Werkbleies, als Antimon, Arsen, Silber, Gold, Kupfer, Eisen, und ist entweder bei Luftzutritt in der Rothglüth zu behandeln, um ausser Gold und Silber alle übrigen Metalle zu oxydiren und dann mit Borax zu schmelzen, oder unter Zusatz von Salpeter und Borax sogleich einzuschmelzen. Aus der Schlacke lässt sich Antimon vielleicht noch mit Vortheil abscheiden. Die Vortheile bei Anwendung des elektrischen Stromes sind: Vermeidung aller Bleiverluste durch Verdampfung, Oxydation etc.; Vermeidung aller Rückstände von Silber und Gold in dem verkäuflichen Blei; Gewinnung des Antimons, welches jedoch bei anderen Processen ebenfalls nicht verloren gegeben zu werden braucht; Einfachheit der Arbeit, vollkommene Controle über die Qualität der Producte und Wohlfeilheit. (Engin. and. Mining J. **26**. 26; Pol. J. **229**. 534.)

Als Nachtrag zu obigem Artikel theilt unsere Quelle noch Folgendes mit. Der Process ist praktisch im kleinen Maassstabe u. mit ermuthigenden Erfolgen versucht. Die theoretische Basis desselben ist unanfechtbar, wenn man von dem einen Punkte absieht, dass nämlich Zink im Werkblei zugegen ist. Das Zink ist noch elektropositiver als Blei, wird sich also mit demselben am negativen Pole zusammen absetzen. Nun ändert sich zwar das gegenseitige Verhalten mehrerer Metalle je nach den Lösungen, in welchen sie behandelt werden, und so können Silber, Antimon und selbst Kupfer, besonders in alkalischen Lösungen, sich elektropositiver zeigen als Blei. Soviel man jedoch weiss, wird das Verhältniss zwischen Zink und Blei niemals in ähnlicher Weise geändert. Zink und Cadmium sind ebenfalls noch zu nennen; doch kommen sie kaum im Werkblei vor.

Nach Faraday ist für Salzsäure die elektrochemische Reihe: Antimon, Silber, Nickel, Wismuth, Kupfer, Eisen, Blei, Zinn, Cadmium, Zink. Es scheint, dass Keith ein essigsaures Bad einem salzsauren mehr aus Gründen der Leitung und des Angriffes vorzieht, als mit Rücksicht darauf, irgend einen Wechsel damit in der elektrochemischen Stellung der Metalle zu einander hervorzurufen. Er hat gefunden, dass mit einer geeigneten Stromstärke die elektrolytische Wirkung beim Blei aufgehalten werden kann, so dass sich an der Kathode keine etwa vorhandenen elektronegativeren Metalle mehr niederschlagen. Die Reinlichkeit und Einfachheit dieses Processes, das Fehlen von Nebenproducten, die leichte Uebersichtlichkeit, endlich die Genauigkeit und Vollständigkeit der Entsilberung und Raffination empfehlen ihn ganz besonders, und wenn nicht etwaige unvorhergesehene ökonomische oder technische Hindernisse noch auftauchen, so darf man annehmen, dass auf diesem Felde „die Metallurgie der Zukunft" in die Erscheinung getreten ist. (Pol. J. **230**. 75.)

Thermochemische Untersuchungen,

von

Jul. Thomsen.

(Schluss.)

3. *Salze mit 7 und 5 Wassermolekülen.*

Die bis jetzt besprochenen Salze haben eine gerade Anzahl Wassermoleküle, die folgenden dagegen eine ungerade. Es scheint, dass bei den letzten eine geringere Regelmässigkeit zugezogen ist. Die untersuchten Salze sind:

$$MgSO_4.7\,H_2O$$
$$ZnSO_4.7\,H_2O$$
$$CuSO_4.5\,H_2O$$
$$MnSO_4.5\,H_2O$$

Die Untersuchung wurde mit aller Schärfe durchgeführt, um die grösstmöglichste Sicherheit der Resultate zu erlangen. In der folgenden Tafel ist die Lösungswärme der einzelnen Hydrate zusammengestellt:

n	Lösungswärme der Salze			
	$MgSO_4.nH_2O$	$ZnSO_4.nH_2O$	$CuSO_4.nH_2O$	$MnSO_4.nH_2O$
0	20280c	18430c	15800c	13790c
1	13300	9950	9340	7800
2	11000	7600	6090	6200
3	7600	5260	2840	4220
4	4200	3510	660	2240
5	2030	1330	-2750	40
6	— 140	— 840	—	—
7	— 3800	— 4260	—	—

Aus diesen Grössen berechnet man die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle. Die Werthe sind in der folgenden Tafel enthalten:

Wärmetönung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
1	6980c	5990c	8480c	6460c
2	2300	1600	2.2346	2.3250
3	2.3400	2.1980		
4			1745	2180
5	2.2170	2200	2.2178	3410
6		—		—
7	·3660	—	3417	—
Sa.	24080c	13750c	22690c	18550c

Nach älteren Versuchen von Favre war es bekannt, dass das erste Wassermolekül eine starke Wärmetönung giebt; der absolute Werth ist aber für die drei Salze zu hoch geschätzt, nämlich bezugsweise 9310, 5740, 9960 und 6830c; für das Magnesiumsalz, wo die Abweichung 2330c beträgt, liegt die Ursache in einer unrichtigen Bestimmung der Lösungswärme des einfach gewässerten Salzes (siehe oben).

Die in der Tafel enthaltenen Werthe lassen sich in Worten folgendermassen ausdrücken:

a. Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermoleküls ist für die Sulphate der Magnesiareihe sehr bedeutend und grösser als diejenige der anderen Moleküle; am grössten ist sie für das Zinksulphat, 8480c.

b. Die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten, resp. 7. oder 5. Moleküls ist die nächstgrösste, welche bei dem fraglichen Salze beobachtet wird.

c. Die übrigen Wassermoleküle gruppiren sich 2 und 2 mit gleicher Wärmetönung, und es enthalten demnach die 7fach gewässerten Salze 2 solche Paare, die 5fach gewässerten dagegen nur 1 Paar.

d. Das Mangansalz schliesst sich am nächsten dem Magnesiumsalze, das Kupfersalz dagegen dem Zinksalze an, wenn man die Lage der paaren Wassermoleküle berücksichtigt. Der Unterschied zwischen dem Magnesium- und dem Zinksalze scheint wesentlich nur bei dem 3. und 4. Wassermolekül hervorzutreten, denn das 2., 5., 6. und 7. Molekül giebt bei den Salzen die gleiche Wärmetönung.

e. Die Constitution der Sulphate der Magnesiumgruppe ist ganz von derjenigen der entsprechenden Doppelsulphate verschieden; es geht dieses schon daraus hervor, dass bei jenen nur das erste, bei diesen aber die beiden ersten Wassermoleküle eine grosse, und zwar gleich grosse Wärmetönung geben.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die absolute Wärmetönung der einzelnen Wassermoleküle bei verschiedenen Salzen oft dieselbe Grösse hat. In der oben stehenden Tafel tritt dieses deutlich hervor; man findet:

für $MgSO_4$	2.3400c 3600	2300c	2.2170c
für $ZnSO_4$	3417	2.2346	2.2178
für $CuSO_4$	3400 2.3250	„	2180
für $MnSO_4$	„	„	2200
Durchschnittl.	3398c	2331c	2170c

Auch bei anderen Salzen trifft man dieselben Werthe; z. B. 3382c für das 1. Wassermolekül des kohlensauren Natrons; 2352c für sämmtliche Moleküle des pyrophosphorsauren Natrons; 2330c für das 5. und 6. Mol. des Chlorstrontiums etc.

4. *Schwefelsaures Cadmiumoxyd und kohlensaures Kali.*

Die Wassermenge des ersten Salzes beträgt $^8/_3$, diejenige des letzteren $^3/_2$ Mol., oder richtiger: 3 Mol. des Cadmiumsulphates und 2 Mol. des Kaliumcarbonates verbinden sich bezugsweise mit 8 und 3 Mol. Wasser.

Für das Cadmiumsalz wurde die Lösungswärme des wasserfreien Salzes u. der Salze mit 1 und $^8/_3$ Mol. Wasser gemessen.

	Lösungswärme
$CdSO_4$	+10740c
$CdSO_4.H_2O$	6050
$CdSO_4.^8/_3H_2O$	2660

Das erste Molekül Wasser wird demnach mit einer Wärmetönung von 4690c gebunden; die übrigen $^5/_3$ Mol. dagegen nur mit 2034c pro Molekül. Es schliesst sich das Cadmiumsulphat demnach anscheinend den oben besprochenen Sulphaten an, indem das erste Wassermolekül stärker gebunden ist als die übrigen. Möglicher Weise ist die Sachlage aber eine andere; denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass die 8 Moleküle des Cadmiumsulphats sich in anderer Art gruppiren, nämlich 2 u. 2; die Sache verdient eine specielle Untersuchung.

Das kohlensaure Kali verhält sich anders; die 3 Mol. Wasser des Salzes $2K_2CO_3 + 3H_2O$ scheinen mit derselben Wärmetönung gebunden zu sein; denn die Lösungswärme ist:

	Lösungswärme	Differenz
für $2K_2CO_3 + 3H_2O$	— 760c	9320c
für $2K_2CO_3 + H_2O$	+ 8560	
für $2K_2CO_3$	+12980	4420

Die Wärmetönung des ersten Moleküls ist demnach 4420c, diejenige der beiden nächsten 2.4660c. Es ist merkwürdig, dass das Kalisalz keine grössere Wassermenge als $^3/_2$ Mol. zu binden vermag, da die Wärmetönung bei der Aufnahme des letzten Wassermoleküls doch auf eine grosse Affinität zum Wasser deutet.

Schliesslich stellt Vf. die Wärmephänomene bei der Lösung der Salze in Wasser in Formeln zusammen, aus welchen sowohl die Lösungswärme der wasserfreien als gewässerten Salze, sowie auch die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle hervorgeht. Ein Beispiel wird die Art der Benutzung dieser Hydratationsformeln erklären; z. B.

$$(Na_2PtCl_6,Aq) = 2.4320 + 2.2540 + 2.2725 - 10630^c$$

Die Formel giebt die Lösungswärme des wasserfreien Natriumplatinchlorids, indem sie erstens die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermoleküle enthält; die 6 Mol. Wasser geben demnach 2 und 2 gleich grosse Wärmetönung, nämlich das 1. und 2. 4320c, das 3. und 4. 2540c, das 5. und 6. 2725c. Die totale Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Mol. Wasser ist demnach:

$$2.4320 + 2.2540 + 2.2725 = 19170^c.$$

Zweitens enthält die Formel die Lösungswärme des Salzes mit Maximum an Wassergehalt, hier 6 Mol.; dieser Werth bildet das letzte Glied der Formel, d. h. -10630^c.

Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist die Summe sämmtlicher Glieder der Formel, d. h.

$$19170 - 10630 = 8540^c.$$

Die Lösungswärme der theilweise entwässerten Salze ist demnach die Summe der entsprechenden Glieder, z. B.

$$(Na_2PtCl_6.2\,H_2O,Aq) = 2.2540 + 2.2725 - 10630^c$$
$$(Na_2PtCl_6.4\,H_2O,Aq) = 2.2725 - 10630.$$

In dieser Weise werden die vielen speciellen Werthe in einer kurzen Formel zusammengedrängt. Die folgende Tafel enthält nun die Wärmetönung derjenigen Salze, für welche die Bindungswärme der einzelnen Wassermoleküle gemessen wurde.

Hydratationsformeln der näher untersuchten Salze

$(Na_4P_2O_7,Aq)$	$=$	10.2352			-11670^c
(Na_2HPO_4,Aq)	$=$	$2.3015 +$	10.2244		-22830^c
(Na_2SO_4,Aq)	$=$	$1.2360 +$	9.1873		-18760^c
(Na_2CO_3,Aq)	$=$	$1.3382 +$	$1.2234 + 6.2109 +$	2.1764	-16160^c
$(MgSO_4,Aq)$	$=$	$1.6980 +$	$1.2250 + 2.3405 +$	$2.2170 + 1.3700$	-3800^c
$(MnSO_4,Aq)$	$=$	$1.5990 +$	$1.1600 + 2.1980 +$	1.2200	$+ 40^c$
$(ZnSO_4,Aq)$	$=$	$1.8484 +$	$2.2346 + 1.1745 +$	$2.2178 + 1.3417$	-4260^c
$(CuSO_4,Aq)$	$=$	$1.6460 +$	$2.3250 + 1.2180 +$	1.3410	-2750^c
$(CdSO_4,Aq)$	$=$	$1.4690 +$	$^5/_3.2034 +$		2660^c
$(K_2MgS_2O_8,Aq)$	$=$	$2.4930 +$	$2.2950 + 2.2430$		-10020^c
$(K_2ZnS_2O_8,Aq)$	$=$	$2.3731 +$	$2.2728 + 2.3445$		-11900^c
$(K_2CuS_2O_8,Aq)$	$=$	$2.5303 +$	$2.2903 + 2.3186$		-13570^c
$(K_2MnS_2O_8,Aq)$	$=$	$2.4647 +$	2.1760		-6435^c
(Na_2PtCl_6,Aq)	$=$	$2.4320 +$	$2.2540 + 2.2725$		-10630^c
$(SrCl_2,Aq)$	$=$	$1.5260 +$	$1.3800 + 2.2460 +$	2.2330	-7500^c
$(SrBr_2,Aq)$	$=$	$1.6150 +$	$1.3800 + 3.3120 +$	1.4000	-7200^c
$(BaCl_2,Aq)$	$=$	$1.3170 +$	1.3830		$- 4930^c$
$(CaCl_2,Aq)$	$=$	$4.3850 +$	2.3175		$- 4340^c$
$(MgCl_2,Aq)$	$=$	$20730^* +$	$1.5200 + 2.3520 +$	2950^c	
(K_2CO_3,Aq)	$=$	$^1/_2.4420 +$	1.4660		$- 380^c.$

Ausser diesen Salzen hat Vf. etwa 20 andere wasserhaltige Salze untersucht, aber für diese nur die totale Hydratationswärme gemessen, nicht diejenige der einzelnen Wassermoleküle; die Resultate sind schon oben mitgetheilt.

Ein Blick auf die letzte Tafel zeigt, dass die Wassermoleküle sehr oft paarweise mit derselben Wärmetönung auftreten; es deutet dieses Verhalten darauf hin, dass diese Wassermoleküle symmetrisch im Molekül des Salzes gelagert werden, oder, und vielleicht wahrscheinlicher, dass das Moleculargewicht des Wassers doppelt so hoch ist, wie dasjenige des Wasserdampfes.

Letztere Annahme würde zu einer höheren Valenz des Sauerstoffes als 2 führen, und in der That lässt die Existenz vieler wasserhaltiger Salze sich nicht mit der normalen Valenz des Sauerstoffes und anderer Körper vereinigen.

Aehnliche Betrachtungen wie diejenigen, welche vor Jahren zur Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffes führten, nämlich die paare Anzahl der Sauerstoff-

* Für die 3 ersten Wassermoleküle.

atome in den Molecularformeln, werden wahrscheinlich auch zu einer Verdoppelung des Wassermoleküls führen, denn in der grossen Mehrzahl der wasserhaltigen Salze ist die Anzahl der Moleküle des Krystallisationswassers eine gerade, z. B. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18 und 24, während 3, 5 und 7 Moleküle nur selten auftreten. Auch die hohe Condensationswärme des Wasserdampfes deutet auf eine Condension der Moleküle des Wasserdampfes beim Uebergange zum flüssigen Zustande. (J. für prakt. Chem. [N. F.] 18. 1. Vom Vf. als Separat-Abdruck mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Beiträge zur Stickstoffnahrung der Pflanzen, von E. Heiden. A. Ueber die *Nothwendigkeit oder Entbehrlichkeit der Stickstoffzufuhr zum Boden.* In Pommritz sind seit dem J. 1868 auf rohem schweren Untergrundboden, der durch Verwitterung von Granit entstanden ist, Versuche zur Beantwortung der Frage, wie ein solcher Boden fruchtbar zu machen sei, angestellt worden. Ohne hier auf die für die Beantwortung der eigentlichen Versuchsfrage gewonnenen Resultate einzugehen, weist Vf. auf einige Resultate hin, welche für die eben gestellte Frage eine Antwort zu geben im Stande sind. Eine der Parcellen, jede eine sächs. Quadratruthe gross, blieb stets ungedüngt, während eine andere, wenn sie gedüngt wurde, 2 Pfund schwefelsaures Ammoniak erhielt. Bemerkt sei ferner noch, dass die Mischung der zu den Versuchen benutzten Erden so sorgfältig wie irgend möglich erfolgt war. Die Parcellen, welche im ersten Jahre nur viermal gegraben, aber nicht bestellt wurden, trugen 1869, 1870 und 1871 Hafer, 1872 Wicken, 1873 Roggen, 1874 Klee, 1875 Roggen, 1876 Erbsen und 1877 wieder Roggen, dieses Jahr sind sie mit Kartoffeln bestellt

Vf. übergeht die Analysen der Erden und Ernten und führt nur die Ernteresultate kurz an, da diese für die Beantwortung der gestellten Frage genügend sind. Diese sind:

Jahr	Versuchspflanze	Art der Düngung	Ernte		
			Körner g	Stroh g	Spreu g
1869	Hafer	Ungedüngt	820,0	1.790,0	300,0
		1868 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	3.090,0	5.105,0	780,0
1870	Hafer	Ungedüngt	89,0	260,0	60,0
		1868 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	89,0	250,0	72,0
1871	Hafer	Ungedüngt	167,0	405,0	118,0
		1871 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	5.267,0	7.540,0	1.645,0
1872	Wicken	Ungedüngt	1.666,0	5.315,0	1.084,0
		1872 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	2.233,0	6.305,0	909,0
1873	Roggen	Ungedüngt	825,0	2.400,0	125,0
		1873 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	4.297,5	12.700,0	822,5
1874	Klee	Ungedüngt		12.471,5	
		1873 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt		3.942,0	
1875	Roggen	Ungedüngt	1.595,0	3.280,0	450,0
		1873 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	1.190,0	2.305,0	338,0
1876	Erbsen	Ungedüngt	4.220,0	3.650,0	3.380,0
		1873 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	2.035,0	3.850,0	2.850,0
1877	Roggen	Ungedüngt	970,0	1.660,0	242,0
		1877 mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt	8.380,0	9.444,0	1.124,0

Aus diesen Zahlen folgt, dass die Cerealien eine besondere Stickstoffzufuhr nothwendig haben, dass sie dafür aber auch sehr dankbar sind, ein Gleiches ist bis jetzt für die Kartoffeln auszusprechen, während die Leguminosen einer solchen nicht bedürfen.

Ferner macht Vf. noch auf folgendes Resultat aufmerksam. Die Stickstoffparcelle wurde 1868 bereits gedüngt, mit Hafer dagegen erst 1869 bestellt. Geerntet wurde an Gesammternte, gegenüber ungedüngt mehr als das Dreifache (3,1), an Körnern fast das Vierfache (3,77). Dies scheint dafür zu sprechen, dass die Oxydation des Ammoniaks im Boden nicht so schnell vor sich geht, als vielfach angenommen wird, dann hätte im ersten Sommer, wo der Boden ja viermal gegraben wurde und in rauher Furche liegen blieb, die Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure stattgefunden, so müsste diese in die tieferen Schichten des Bodens versunken und so für die Pflanzen, wenigstens grösstentheils, verloren gegangen sein.

B. *Nehmen die Pflanzen den Stickstoff nur in Form von Salpetersäure oder auch in der von Ammoniak auf?* Die in Bezug auf diese Frage vorliegende Literatur lässt Vf. hier unberührt und giebt nur einige Resultate, welche mit zur Lösung dieser Frage beitragen. Ausser dem Versuche auf rohem schweren Boden ist in Pommritz seit 1873 auch ein solcher auf rohem leichten Boden eingeleitet worden; dieser enthielt 0,01 p. c. Stickstoff, 0,037 p. c. Phosphorsäure, 0,059 p. c. Kali etc., dann an reinem Sande 96,134 p. c. und an Thon 0,841 p. c. Die Parcellen sind 20 qm gross; eine ist auch hier ungedüngt geblieben und eine hat jährlich Stickstoff in Form von schwefelsaurem Ammoniak erhalten. Versuchspflanzen waren bis jetzt Lupinen und Roggen. In folgender Tabelle bedeutet A 1874 Lupinen, B 1875 Lupinen, C 1876 frische Lupinen, D 1877 Roggen, E 1878 frische Lupinen.

	Ungedüngt:					Gedüngt:				
	Gesammternte Gewicht in g	Zahl der Pflanzen	Gewicht einer Pflanze g	Körner g	Stroh und Spreu g	Gesammternte Gewicht in g	Zahl der Pflanzen	Gewicht einer Pflanze g	Körner g	Stroh und Spreu g
A	22.150	617	35,9	5.686	16.465	7.404	200	37,0	1.332	5.872
B	18.140	897	20,2	6.240	11.900	17.030	430	39,6	3.700	13.330
C	20.600	—	—	—	—	6.600	—	—	—	—
D	3.735	—	—	1.205	2.530	4.015	—	—	1.440	2.575
E	101.350	1.260	80,4	—	—	11.800	167	70,7	—	—

Wir haben hier ein eigenthümliches, aber doch höchst interessantes Resultat. Die Zahl der Pflanzen ist auf der Stickstoffparcelle stets wesentlich geringer, als auf der ungedüngten, woraus wohl der Schluss zu ziehen ist, dass das schwefelsaure Ammoniak dem Keimen oder der Entwickelung der Pflanzen oder beidem nachtheilig ist. Durch Versuche in Töpfen wurde constatirt, dass das schwefels. Ammoniak der Keimung nicht hinderlich sei, folglich muss dasselbe der weiteren Entwickelung nachtheilig gewesen sein, da von den gekeimten Samen eine Partie wieder einging. Ferner sehen wir, dass 1874 die Entwickelung der Pflanzen auf beiden Parcellen eine fast gleiche, 1875 die auf der Stickstoffparcelle eine fast noch einmal so kräftige war (20,2 u. 39,6), 1876 die durch Düngung erzielte Pflanzenmasse bei der Stickstoffparcelle kaum $^1/_3$ des der ungedüngten u. 1878 die ungedüngte 8,6 Mal so viel Gesammtmasse als die Stickstoffparcelle und dabei wesentlich kräftigere Pflanzen hervorbrachte. Beim Roggen zeigte sich zunächst während der Entwickelung Aehnliches. Der Roggen ging auf der Stickstoffparcelle schlechter auf, u. ein Theil der Pflänzchen ging wieder ein, so dass diese Parcelle im Herbste, sowie bis Ende April ein sehr trauriges Ansehen hatte: geringe Anzahl und schwächliche Pflanzen. Von da an erholten sich aber die vorhandenen Pflanzen auf der Stickstoffparcelle ganz wunderbar und gaben das oben erwähnte Endresultat. Die vorhandenen Pflanzen waren alle sehr schön und äusserst kräftig entwickelt. Während verschiedene Bodenuntersuchungen bis zum April nur Ammoniak und keine Salpetersäure nachweisen liessen, konnten von dieser Zeit an beide Stickstoffverbindungen sogar quantitativ bestimmt werden. Diese Versuchsresultate scheinen zu beweisen, dass Lupinen und Roggen, wenigstens in den ersten Vegetationsstadien, Ammoniak als Stickstoffquelle nicht vertragen, sobald ihnen dasselbe in Form von schwefelsaurem Ammoniak geboten wird, und Umsetzung im Boden in andere Verbindungen nicht erfolgen kann. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 255.)

Technische Notizen.

Ueber die Gewinnung des Schwefels mit überhitztem Wasserdampfe, von G. Th. Gerlach. Dieses unter den Patenten bereits erwähnte Verfahren (S. 192) ist jetzt vom Vf. ausführlich beschrieben worden. Die Erze oder schwefelhaltigen Massen werden bis zum Schmelzp. des Schwefels oder etwas höher in eisernen oder thönernen Retorten oder zweckmässig construirten Oefen erwärmt und überhitzter Wasserdampf auf das heisse Erz geleitet. Ohne Anwendung von überhitztem Wasserdampfe destilliren die Dämpfe des Schwefels nur äusserst langsam und träge u. nur bei hoher Temperatur, während bei Einführung von überhitztem Wasserdampfe in die betreffenden Apparate die Destillation sehr rasch und bequem von Statten geht. Während in geschlossenen Dampfkesseln mit erhöhter Temperatur auch die Spannung der Dämpfe steigt, kann man überhitzten Wasserdampf durch Hindurchleiten von Dampf durch glühende Röhren von jeder beliebigen Temperatur herstellen, ohne dass er irgend eine erhöhte Spannung zeigt. Beim überhitzten Wasserdampfe ist die Temperatur ganz unabhängig von seiner Spannung. Wird gewöhnlicher Wasserdampf

durch einen zur Rothglut erwärmten Ueberhitzungsapparat geleitet, so tritt der Dampf mit der Temperatur des rothglühenden Eisens aus. (Ein solcher überhitzter Wasserdampf ist bekanntlich dem Auge nicht sichtbar, er verhält sich genau wie ein Gas. In diesem Dampfstrome verkohlt Holz und Papier, kommt Siegellack, selbst Blei und Zinn, zum Schmelzen, und bei genügender Erhitzung kann man an solchem Wasserdampfe seine Cigarre in Brand stecken.) Die Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes auf die Verflüchtigung des Schwefels ist höchst überraschend und erinnert an das Mitreissen der Borsäure durch Wasserdämpfe. In der Technik wird überhitzter Wasserdampf bekanntlich benutzt zur Destillation von Glycerin, ebenso zur Sublimation von Naphtalin und anderen flüchtigen Körpern. Die überhitzten Wasserdämpfe reissen die Schwefeldämpfe in die mit Wasser gefüllte Vorlage herüber und verflüchtigen den Schwefel in kürzester Zeit. Es eignet sich die Anwendung des überhitzten Wasserdampfes zur Destillation des Schwefels in allen Fällen, wo der Schwefel seither durch Aussaigern oder durch Sublimation gewonnen wurde, sei es aus schwefelhaltigen Erzen oder anderen schwefelhaltigen Massen, oder sei es nur zur Reinigung des Rohschwefels von fremden Körpern. Namentlich wird das Verfahren bei solchen Schwefelerzen mit günstigem Erfolge anzuwenden sein, wo der Schwefel in mergelhaltigen Massen eingesprengt ist, während der schädliche Einfluss, welchen die Gegenwart von Gyps auf die Schwefelgewinnung ausübt, sich leider auch hier geltend machen wird, da derselbe durch die Temperatur bedingt ist. Die Meinung der Bergleute, dass der Gyps den Schwefel verzehre, erklärt sich nach den Versuchen von F. Sistini (1876. 34) dadurch, dass der Gyps und Schwefel sich zu schwefliger Säure und Schwefelcalcium umsetzen nach der Gleichung $CaO,SO_3 + 2S = 2SO_2 + CaS$. Bei 130° bildet sich Schwefelwasserstoff, bei 440° entweicht schweflige Säure. — Um den überhitzten Dampf zur Entschwefelung der Gasreinigungsmassen (jetzt fast allgemein Raseneisenerz) zu verwenden, werden diese zuvor geschlämmt, wodurch der grösste Theil des Schwefels im unreinen Zustande ausgewaschen wird. Nach dem Absetzen des Schlämmwassers erhält man viel hochprocentigere Schlieche, die nach Wiederholung des Schlämmprocesses einen unreinen Schwefel von 70 p. c. und höheren Schwefelgehalt ergeben. Vf. erörtert hiernach, wie auch die übrigen Producte der unbrauchbar gewordenen Reinigungsmassen zu gewinnen sind, und beschreibt einen dazu geeigneten Apparat. (Pol. J. **230**. 61.)

Verfahren zum Bleichen vegetabilischer Faserstoffe, von C. Beyrich. Die üblichen Verfahren zum Bleichen von Gespinnstfasern, besonders aber von Leinengarn und Leinenstoffen, beruhen im wesentlichen darauf, dass zuerst die in der Faser enthaltenen leimartigen Pflanzenstoffe und sonstigen Unreinigkeiten durch ein anhaltendes, mehrtägiges starkes Kochen mit alkalischer Lauge gelöst und dadurch die Gespinnstfasern gleichsam freigelegt u. für die darauf folgende Chlorbleiche empfänglich gemacht werden. Die Chlorbleiche selbst besteht in der Behandlung der zu bleichenden Stoffe mit einer Anzahl anfänglich stärkerer, allmälig schwächer werdender abwechselnder Chlorbäder und schwacher Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie auch Sodalaugebäder. Die Säurebäder sollen besonders das in der Faser zurückgebliebene Chlor freimachen und den Kalk, an den die unterchlorige Säure des Chlorkalkes gebunden ist, neutralisiren, während die Laugebäder die Säure in den Gespinnsten neutralisiren und so die Zerstörung hindern sollen, welche ein Zurückbleiben von Säure in denselben bewirken würde. Während dieser Behandlung wird die Waare mehrfach mit möglichst viel Wasser gereinigt und zur Erzielung eines reineren weissen Tones auch auf die Rasenbleiche gebracht, um so die Wirkung der Chemikalien durch die des Lichtes zu unterstützen.

Die Nachtheile, welche dieses alte Verfahren mit sich führt, sind etwa folgende: Die vielfachen Operationen mit grossen Wassermengen und Chemikalien, zum Theil in der Wärme, erfordern ein bedeutendes Anlagecapital für Fabrikeinrichtungen und Utensilien, bedeutenden Kohlen- und Chemikalienaufwand, bedeutende Arbeitslöhne und viel Zeitaufwand. Ausserdem aber bedingt die zur Erzielung eines vollendeten weissen Tones nöthige Zuhülfenahme der Rasenbleiche die Beschränkung des Processes auf eine gewisse Jahreszeit und den Besitz gewisser Flächen Rasenlandes, die das Anlagecapital erhöhen. Endlich aber bleiben die Chlorbäder bei den jetzigen Verfahren im Winter häufig fast ohne Wirkung oder wirken nur schwach. Diese Nachtheile sollen nun durch ein Bleichverfahren vermieden werden, auf welches C. Beyrich in Arnsdorf, Schlesien, kürzlich ein Reichspatent erhielt und das im Wesentlichen auf folgenden Betrachtungen beruht:

1. Dass der unterchlorigsaure Kalk in Verbindung mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali (sogen. Kleesalz) eine bedeutend grössere Bleichkraft entwickelt, als in Gegenwart einer anderen Säure od allein. 2. Dass Oxalsäure oder oxalsaures Kali nicht so stark die Gespinnstfasern angreift, wie die anderen bisher in der Bleicherei angewendeten starken Säuren. 3. Dass die Pflanzenleim- und Zellstoffe, welche sonst durch das dem Bleichprocess vorhergehende Beuchen entfernt werden müssen, der bleichenden Wirkung des Chlors bei Gegenwart von Oxalsäure oder oxalsaurem Salze nicht hinderlich sind.

Das Hauptmoment der besseren Wirkung dieser beiden gleichzeitig angewendeten Stoffe liegt nach Beyrich's Ansicht darin, dass, wie die milchweisse Trübung der vorher klaren Chlorkalklösung zeigt, ein Theil der Oxalsäure sich mit dem Kalk des im Wasser gelösten unterchlorigsauren Kalkes verbindet, dadurch die unterchlorige Säure frei macht, welche in Folge ihrer überaus leichten Zersetzbarkeit im freien Zustande sehr schnell in ihre einzelnen Bestandtheile, Chlor und Sauerstoff, übergeht, die dann einzeln, besonders im freiwerdenden Zustande, sehr energisch bleichend wirken, und dadurch auch nicht von den einhüllenden Pflanzentheilen, die sonst durch das Beuchen entfernt

werden müssen, in ihrer Wirkung gehindert werden, während vielleicht auch ein anderer Theil der Oxalsäure durch seine auflösende Kraft die Gespinnstfasern von den pflanzenleimartigen Theilen freilegt.

Die Ausführung des Bleichverfahrens erleidet zwar je nach Beschaffenheit der Waare u. anderen Umständen im Einzelnen Abänderungen, gestaltet sich aber im Allgemeinen wie folgt:

Die Waare wird zuerst, ohne vorher mit Alkalien gekocht oder gebeucht zu werden, 5 bis 6 St. in einem mit Oxalsäure versetzten Chlorkalkbade behandelt. Die Zeit der Behandlung richtet sich nach der Stärke der Waare und ihren sonstigen Eigenschaften. Die Temperatur des Bades schwankt zwischen mindestens 18—20°C. und höchstens 25—26°C. Dann wird die Waare tüchtig abgewässert (ausgesüsst), bez. geschweift und mit einem schwachen Schwefelsäurebade behandelt, welches jedoch eventuell auch gespart werden kann. Es ist zweckmässig, nicht den ganzen Theil der zum Chlorbade hinzuzufügenden Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes mit einem Male zuzufügen, sondern nur den grösseren Theil, und dann die Waare sehr schnell hineinzuthun, da der sich durch die Säure entwickelnde Sauerstoff und das Chlor gerade beim Entwickeln am besten bleichend wirkt. Nach einer Weile wird dann der Rest Oxalsäure hinzugefügt und dadurch neuer Sauerstoff u. Chlor im Bade entwickelt und nutzbar verwendet. Das auf das Oxalchlorbad folgende schwache Säurebad hat nicht nur den Zweck, die von der Waare aufgenommene unterchlorige Säure frei und wirksam zu machen, sondern auch den in der Waare enthaltenen Kalk (kohlens. und unterchlorigs.) in schwefelsauren Kalk überzuführen, welcher weisseren Schein hat und den Glanz der Faser nicht beeinträchtigt; das Ende dieser Operation bildet dann ein tüchtiges Abwässern, bez. Abschweifen u. ein Sodalaugenbad, um die in der Waare zurückgebliebene Säure zu neutralisiren, und schliessliches Ausquetschen. Diese Operationen werden in gleicher Reihenfolge, je nach Beschaffenheit der Waare, mehr oder weniger oft mit immer schwächer werdenden Bädern wiederholt, bis die Waare schön weiss ist. Man legt letztere nach dem zweiten Laugen vortheilhaft einige Tage auf den Rasen, da dies immerhin zur Erzielung eines schönen hochweissen Tones und das freie Auslüften an und für sich auch zur Conservirung der Haltbarkeit beiträgt. Es darf dieses Auslüften aber nur nach den Laugebädern geschehen, da es sonst gerade das Gegentheil bewirken würde.

Auf die angegebene Weise lassen sich alle vegetabilischen Stoffe, Gespinnste und Gewebe von Leinen und Hanf bleichen, während diejenigen Stoffe, welche starke Fette enthalten, wie auch rohe Baumwolle, welche in Wasser getaucht nicht anzieht, erst in Soda gekocht werden müssen, aber dann auch weit schneller in den mit Oxalsäure versetzten Chlorkalkbädern bleichen. (D. Ind.-Ztg. 19. 391.)

Reinigung der Schwefelsäure von Arsen durch Schwefelwasserstoff, von D. Mc. Kechnie und W. Gentles. Schwefelwasserstoff wird in einem mit Ziegeln angefüllten Thurme der niederrieselnden Säure entgegengeführt. (Engl. Pat. 3229. 25. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1469.)

Darstellung von wasserfreiem Natriumsulphat aus Glaubersalz, von A. R. Pechiney u. Co. Wenn Glaubersalz bis über 33°C. hinaus erwärmt wird, so scheidet sich allmälig bis zu 40 p. c. wasserfreies Salz aus. Ferner wird nach Balard ein Salz aus seiner Lösung ausgeschieden, wenn zu derselben ein anderes lösliches Salz gesetzt wird, welches mit ersterem die Basis oder die Säure gemeinsam hat. Von diesen beiden Thatsachen machen die Erfinder Gebrauch. Sie erwärmen das Glaubersalz in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe mittels Dampf auf 40 bis 50° und setzen, wenn die Masse flüssig geworden ist, Magnesiumsulphat oder Chlornatrium oder beides zu. Nach dem Ausscheiden des Thenardits wird filtrirt oder centrifugirt. Mit 16—20 Thln. Kochsalz auf 100 Thle. Glaubersalz werden etwa 90 p. c. Na_2SO_4 gefällt. Mit 45 Thln. gemischten Salinensalzes (d. h. 45 Thle. Kochsalz + 55 Thle. Magnesiumsulphat) auf 100 Thle. Glaubersalz wird die Gesammtmenge Na_2SO_4 niedergeschlagen. (D. Pat.; Ber. Chem. Ges. 11. 1701.)

Rotirende, mit stationärem Rührer versehene Zersetzungspfanne zur Bereitung von Kalium- und Natriumsulphat, von H. Pease, Wil. Jones und Walsh. (D. Pat.; Ber. Chem. Ges. 11. 1269.)

Fabrication von eisenfreier schwefelsaurer Thonerde, von Franc. Laur; aus Thon, Kaolin oder Bauxit. (E. Pat. 3387. 5. Sept. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1467.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 52. **Chemisches** 25. December 1878.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 27 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. IX. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Zersetzung der Hydrosäuren durch die Metalle, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Rob. Sabine, Ueber *Bewegungen verdünnter Säuren auf amalgamirten Oberflächen.* Anknüpfend an frühere Untersuchungen über die Capillaritätserscheinungen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes und die Bewegungen, welche in Folge der Oxydation und Desoxydation von Quecksilberoberflächen auftreten, hat Vf. weitere Experimente angestellt. Wurde ein reiches Bleiamalgam in eine reine flache Schüssel filtrirt und auf die entstandene glänzende Oberfläche ein Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure gesetzt, so gerieth der Tropfen sofort in eigenthümliche Bewegungen; er zog sich allmälig zusammen und breitete sich plötzlich wieder aus, um sich weiter langsam zusammenzuziehen und schnell auszubreiten. Diese Pulsationen waren unregelmässig, und die Amalgamfläche, die bei der Zusammenziehung des Tropfens sichtbar wurde, war ganz glänzend. Wurde eine noch schwächere Säure benutzt, so wanderte der Tropfen als Ganzes von einer Seite zur andern und kehrte zuweilen um. Verdünnte Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Oxal- u. Essigsäure verhielten sich ähnlich wie die Salpetersäure, aber dem Grade nach verschieden. Andererseits verhielten sich Amalgame von Zinn, Antimon, Zink und Kupfer ähnlich dem Bleiamalgam, aber gleichfalls graduell verschieden. Um diese Bewegungen hervorzubringen, musste die Säure so verdünnt sein, dass sich keine Gase entwickelten.

Statt der vorerwähnten Metalle, die in sehr verdünnter Salpetersäure alle zum Quecksilber positiv zu sein scheinen, wurden weiter die Amalgame von Platin, Gold und Silber versucht, welche sämmtlich negativ zum Quecksilber sind. Brachte man einen Säuretropfen auf die reine, frisch filtrirte Oberfläche, so wurde gar keine Bewegung beobachtet. Wurde eine Spur positiven Metalles zugesetzt, so wurden schwache Bewegungen wahrgenommen. Wurde das erste Experiment unter einem Recipienten wiederholt, so waren die Bewegungen unregelmässig. Liess man dann einen Sauerstoffstrom eintreten, so wurden die Bewegungen sofort schneller und regelmässiger; wurde der Sauerstoffstrom unterbrochen und Luft eingeführt, so wurden die Bewegungen wieder unregelmässig. Als endlich die Atmosphäre im Recipienten aus Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder Kohlengas bestand, hörten die Bewegungen sofort auf und begannen erst wieder, als diese Gase durch Luft oder Sauerstoff ersetzt wurden. In den Schwefelsäuretropfen wurde ein Bleidraht getaucht u. dieser durch ein empfindliches Spiegelgalvanometer mit dem Bleiamalgam verbunden. Es zeigte sich durch die Ablenkung der Nadel, dass die Amalgamfläche positiv war zum Bleidrahte, und dass beim Ausbreiten des Tropfens das Amalgam etwas weniger positiv wurde. Aus diesen Versuchen schliesst Vf., dass die fraglichen Bewegungen daher rühren, dass ein Theil der Amalgam-Oberfläche abwechselnd oxydirt wird durch die Luft ausserhalb des Tropfens u. desoxydirt durch Elektrolyse im Innern des Tropfens. Das abwechselnde Spiel dieser beiden Wirkungen stellt er sich wie folgt vor: Wenn der Säuretropfen auf das Amalgam eines Metalles gebracht wird, das specifisch leichter ist als Quecksilber, so besteht letzteres aus Quecksilber, in dem zahllose Partikelchen des fremden Metalles herumschwimmen. Es entstehen elektrische Ströme zwischen dem Quecksilber u. den fremden Metalltheilchen durch

die Säure. Wenn das fremde Metall positiv ist zum Quecksilber, wird dieses unter dem Tropfen desoxydirt und gereinigt; die Adhäsion des Tropfens wird dadurch geringer und er zieht sich in Folge dessen zusammen, mit Zurücklassung einer klaren reinen Fläche desoxydirten Quecksilbers. Dies beginnt nun sich an der Luft zu oxydiren, und wenn die Oxydschicht sich allmälig bis zur Peripherie des Tropfens ausgedehnt, so breitet er sich wegen seiner Verwandtschaft zum Oxyd wieder aus. Es beginnt nun wieder die Desoxydation der bedeckten Fläche durch Elektrolyse und das Spiel der Kräfte beginnt von Neuem. (Naturf. II. 435.)

4. Organische Chemie.

G. Bouchardat, Ueber die *Umwandlung des Valerylens in Terpilen.* In einer früheren Arbeit hat Vf. gezeigt, dass das Isopren $C_{10}H_8$, ein Kohlenwasserstoff, welcher sich bei der trocknen Destillation des Kautschuks bildet, unter dem Einflusse der Wärme Polymerisation erleidet und sich der Hauptsache nach in einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ umwandelt. Derselbe besitzt alle Reactionen des Terpilens oder des aus dem Terpentinchlorhydrat regenerirten Kohlenwasserstoffs. Seitdem hat er dieselbe Umwandlung mit Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_8$ verschiedenen Ursprungs realisirt und besonders mit dem Valerylen, welches aus dem Amylen des Amylalkohols dargestellt war. Das Valerylen wurde 6 Stunden lang auf 250—260° in geschlossenen Röhren und in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt. Es bildete sich hierbei kein Gas; das Valerylen war in eine wenig flüssige Masse verwandelt, welche sich durch fractionirte Destillation in folgende Producte scheiden liess: 1. eine kleine Menge angegriffenes Valerylen, bei 50° destillirend, 2. einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$, nach mehreren Rectificationen zwischen 170 und 186° siedend, 3. ein bei 240—250° übergehendes Product, endlich 4. einen Rückstand von der Consistenz des Terpentins, welcher in Producte, die unterhalb 360° siedeten, und in einen festen amorphen, dem Colophonium und Tetraterebenthen ähnlichen Körper zerlegt werden konnte. Die Untersuchung des zwischen 170 und 186° übergehenden Productes, welches übrigens in relativ grösster Menge erhalten wurde, hat Vf. zumeist beschäftigt. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt in völlig gereinigtem Zustande den Geruch des Citronenöls. Er siedet bei 180°, ist leichter als Wasser: 0,848 bei 0°, 0,836 bei 15° und 0,802 bei 60°. Diese Dichte ist etwas geringer als die des Isoterebenthens (0,858), welches der wenigst dichte unter den von Riban untersuchten Kohlenwasserstoffen $C_{20}H_{16}$ ist. Er besitzt die procentische Zusammensetzung des Valerylens, des Terpentinöls und seiner Isomeren; aber seine Dampfdichte, 4,82, verlangt für ihn die Formel des letzteren. Gegen conc. Schwefelsäure oder Fluorbor verhält er sich wie Terpentinöl und dessen Isomere und giebt schliesslich polymere Producte. Er verbindet sich in der Kälte direct mit gasförmigem Chlorwasserstoff zu einem flüssigen Monochlorhydrat und zuletzt zu einem Dichlorhydrat, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Die Reaction verlangt eine gewisse Zeit, um sich zu vollenden: Nach 24-stünd. Berührung sind ungefähr $^2/_3$ der Säuremenge, welche dem Dichlorhydrat entspricht, absorbirt, und erst nach sehr langer Berührung (3 Monate) war die Reaction vollendet. Das Product enthält keinen künstlichen Campher, sondern besteht nur aus einem Dichlorhydrat. Man erreicht die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Salzsäure unmittelbar, wenn man denselben in seinem 5 bis 6-fachen Vol. Aether löst u. die Lösung mit Salzsäuregas sättigt. Nach 24 Stunden entfernt man den Aether und unterwirft das Product der Destillation bei vermindertem Druck (0,02 Quecksilber). Es scheiden sich hierbei ab: 1. ein bei 115—120° siedendes Product, dessen Zusammensetzung sich der des Monochlorhydrates $C_{20}H_{16}HCl$ nähert und welches flüssig bleibt; dieses Monochlorhydrat absorbirt langsam Chlorwasserstoff und verwandelt sich schliesslich in Dichlorhydrat; 2. ein zwischen 125 und 140° siedendes Product; endlich bleibt 3. ein flüssiger Rückstand, welcher im Vacuum fortfährt zu destilliren und dabei Salzsäure abgiebt. Das zwischen 125 und 140° siedende Product erstarrt nicht bei —14°. Es besitzt die Zusammensetzung des Dichlorhydrates des Terpentin- oder Citronenöles, $C_{20}H_{16},2HCl$. Der Rückstand besitzt genau dieselbe Zusammensetzung; wird er eine Stunde lang auf —14° abgekühlt, so erstarrt er noch nicht; sobald man aber eine Spur Citron- oder Kautschinchlorhydrat hineinbringt, so krystallisirt er, und wenn man die entstandenen Krystalle abtropfen lässt, so erhält man einen Körper, der noch unterhalb 25° schmilzt, aber ebenso wie die Mutterlauge genau die Zusammensetzung des Citronöldichlorhydrates besitzt, welches bei 49° schmilzt und identisch oder wenigstens isomorph mit dieser Verbindung ist. Es war dem Vf. aus Mangel an Material nicht möglich den Schmelzpunkt durch weitere Reinigung des Körpers zu erhöhen. Alle diese Verbindungen geben, mit Eisenchlorid erhitzt, die blaue Färbung, welche Riban als charakteristisch für das Dichlorhydrat bezeichnet. Das flüssige Mono- und Dichlorhydrat geben beide mit alkoholischem Kali bei 100° dasselbe Product, welches innerhalb derselben Temperaturgrenzen überdestillirt wie das Terpinol $2C_{20}H_{16}H_2O_2$ und auch die Zusammensetzung sowie die Eigenschaften desselben besitzt. Das Dichlorhydrat verwandelt sich zuerst in Monochlorhydrat und Salzsäure und dann giebt das letztere Terpinol:

$$2(C_{20}H_{16}HCl) + 2KOHO = 2(C_{20}H_{16}HO) + 2KCl — 3H_2O_2.$$

Hiernach enthält also das durch Wärme condensirte Valerylen einen Kohlenwasserstoff, welcher wie das Terpilen ein festes Dichlorhydrat giebt und einen zweiten Kohlenwasserstoff, der auch ein flüssiges Dichlorhydrat liefert; aber der eine und der andere bewahren die mit dem Terpilen gemeinsame Eigenschaft, direct durch trocknes Chlorwasserstoffgas in ein von Campher freies Dichlorhydrat überzugehen. Endlich entsteht Terpinol. Die Gesammtheit dieser Eigenschaften nöthigt, den Körper als ein besonderes Terpilen zu betrachten. Das Product, welches durch Condensation des Valerylens entsteht und zwischen 240 und 250° übergeht, besitzt die Zusammensetzung eines Trivalerylens $C_{30}H_{24}$. Es verbindet sich nur mit einem einzigen Moleküle Chlorwasserstoff und giebt ein Monochlorhydrat, welches durch die Wärme vollständig zersetzbar ist; es verhält sich in dieser Beziehung wie der gleich zusammengesetzte Körper, welchen man durch Destillation von Kautschuk erhält; es ist identisch oder wenigstens isomer mit dem von Reboul aus Valerylen und Schwefelsäure erhaltenen Trivalerylen. (C. r. **87**. 654.)

A. Pinner und **Fr. Klein**, Ueber *Imidothioäther*. Die von Wallach publicirte Abhandlung „Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen" (S. 709) veranlasst die Vff. schon jetzt mitzutheilen, dass die Imidothioäther, $R\Theta{<}^{NH}_{SR}$, sich in gleicher Reaction und mit gleicher Leichtigkeit gewinnen lassen, wie die Imidoäther. Leitet man Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente irgend eines Nitrils u. irgend eines Mercaptans, so wird das Gas reichlich absorbirt und nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einer schönen Krystallmasse, welche das salzsaure Salz des Imidothioäthers ist. Auf diese Weise haben die Verfasser aus Benzonitril und Amylmercaptan das Salz des *Benzimidothiamyläthers* $\Theta_6H_5\Theta{<}^{NH}_{S\Theta_5H_{11}}$.HCl dargestellt, eine geruchlose, in weissen, platten Nadeln krystallisirende Verbindung, welche mit Natronlauge zersetzt die Base als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit liefert. (Ber. Chem. Ges. **11**. 1825.)

All. Haller, Ueber ein *Jodderivat des Camphers*. In der Absicht, ein Cyanderivat des Camphers darzustellen, wurde Natriumborneol mit Jodcyan in Benzollösung erwärmt. Man erhielt Krystalle, welche die Zusammensetzung eines jodirten Camphers besassen. Es war also nicht Cyan, sondern Jod substituirt worden:

$$JCN + C_{10}H_{15}NaO = NaCN + C_{10}H_{15}JO.$$

Die entstandene Verbindung bildet im reinen Zustande weisse Krystalle, welche dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol löslich, schmilzt zwischen 43 und 44° und erstarrt erst bei 28—29°. Auf 100° erhitzt stösst sie Dämpfe aus, ohne sich zu zersetzen. Bei 150° tritt theilweise Zersetzung ein. (C. r. **87**. 695.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Müntz, Ueber das *Reifen des Roggensamens*. Das Samenkorn der Roggenpflanze ist in den verschiedenen Perioden seiner Reife fast geschmacklos, wonach es scheinen dürfte, als sei es gänzlich frei von Zucker. Allein es genügt, das Korn mit Wasser zu behandeln, die Lösung dann durch basisch essigsaures Blei zu fällen und das Filtrat, welches an sich ohne Wirkung auf die Kupferlösung ist, einige Augenblicke lang mit einer schwachen Säure zu erhitzen, um sofort starke Reduction der Kupferlösung zu erhalten. Es muss deshalb in dem Samenkorne eine Substanz enthalten sein, welche wie der Rohrzucker fähig ist, sich durch Säuren rasch in einen reducirenden Zucker umzuwandeln. Um diese Substanz zu isoliren und genauer zu untersuchen, wurde eine gewisse Menge Samenkörner unmittelbar vor der Reife gesammelt und mit Wasser, in welchem etwas basisch salpeters. Blei aufgelöst war, zerrieben. Der Brei wurde ausgedrückt, das Blei in der Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, die frei gewordene Essigsäure neutralisirt und bei niederer Temperatur eingedampft. Der erhaltene Syrup wurde mit starkem Alkohol gemischt, wodurch sich eine weisse amorphe perlmutterartig schillernde nicht krystallisirbare Masse abschied. Mehrmals durch Behandlung mit Alkohol gereinigt, zeigte dieselbe in wässeriger Lösung keine Reduction der Fehling'schen Flüssigkeit. Nachdem man sie aber 2—3 Minuten lang mit Wasser, welches 2 p. c. Schwefelsäure enthielt, gekocht hatte, drehte sie die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts und wirkte reducirend auf die genannte Lösung ein. Das Rotationsvermögen dieser Glykose auf den gelben Strahl bezogen ist gleich —53° bei einer Temperatur von 23° und vermindert sich beträchtlich mit steigender Temperatur. Versetzt man die Glykoselösung mit Kalkmilch, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher in der Kälte abgepresst und mit Eiswasser gewaschen nach dem Sättigen des Kalkes durch eine Säure eine Lösung von normaler Lävulose giebt, welche durch ihre hauptsächlichsten Reactionen charakterisirt werden konnte. Diese verschiedenen Eigenschaften der Substanz, welche die Rolle des Zuckers in dem Roggenkorn spielt, liessen vermuthen, dass sie mit der *Synanthrose* (Popp 1870. 787) identisch sei, welche in der Knolle

der Synanthereen und besonders des Topinambour gefunden wurde. Diese Annahme fand in der That durch directe Vergleichung mit dem Topinambourzucker ihre Bestätigung. Die Synanthrose ist die einzige zuckerartige Substanz, welche im Roggensamen vorkommt. Sie existirt in grosser Menge in dem noch wenig entwickelten Korne und macht fast die Hälfte von der Substanz desselben aus; ihr Gehalt vermindert sich in dem Maasse, als die Reife weiter vorwärts schreitet, und hierbei wird sie allmälig durch Stärke ersetzt, welche sich ohne Zweifel aus ihr bildet. Man kann diese Umwandlung in den Zahlen der folgenden Tabelle verfolgen.

	Wassergehalt des frischen Kornes	Gehalt der Trockensubstanzen	
		Synanthrose	Stärke
25. Mai (10 Tage n. d. Blüthe)	73,20 p. c.	45,00 p. c.	24,55 p. c.
2. Juni	72,90	30,49	37,70
12. Juni	64,64	19,06	47,36
24. Juni	55,01	15,29	56,82
6. Juli	26,64	13,12	64,03
12. Juli (Ernte)	14,97	6,85	68,75
3 Monate nachher	15,10	5,19	70,45.

Diese Umwandlung ist beachtenswerth; sie zeigt, dass die vegetabilische Zelle zur Erzeugung von Stärke sehr verschiedenartige Substanzen benutzen kann. Das Inulin, welches die Synanthrose fast immer begleitet, konnte im Roggensamen nicht aufgefunden werden. Was das Dextrin betrifft, welches verschiedene Autoren im Roggenkorne gefunden haben (11—12 p. c.), so konnte Vf. dasselbe nicht nachweisen. Wenn auch die Synanthrose sich mit dem Zustande der Reife immer mehr vermindert, so verschwindet sie doch nicht ganz, indem auch im vollständigen reifen Samen noch bestimmbare Mengen davon aufgefunden werden. Vf. hat in verschiedenen Roggensorten die Synanthrose bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

Roggen aus der Oekonomie Vincennes (1878)	5,16 p. c.
" " " " " (1877)	3,68
Roggen von Montagne (Elsass) (1878)	4,56
Roggen von Aubusson (Creuze) (1873)	3,44
Roggen aus d. Sammlung des Conservatoire (1855)	1,99

Die Umwandlung in Stärke scheint sich in den Samenkörnern beim Aufbewahren weiter fortzusetzen. Die Synanthrose ist in den verschiedenen Theilen des Kornes nicht gleichmässig vertheilt. Samen von Vincennes (1878) wurden gemahlen und das Mehl in 3 Theile getheilt. Man fand im weissen Mehle 3,50, im schwarzen Mehle 4,67 und in der Kleie 6,23 p. c. Das weisse Mehl des Handels ergab 2,32 p. c. Dieser Zucker ertheilt ohne Zweifel dem Roggenbrode einige seiner physikalischen Eigenschaften. Im Weizen, im Hafer, in der Gerste und im Mais wurde keine Synanthrose, sondern nur Rohrzucker gefunden. Hierdurch wird es leicht, die Verfälschung der letztgenannten Cerealien mit Roggenmehl zu erkennen. (C. r. **87**. 679.)

Kern, Ueber den *Verlauf und die Zusammensetzung der Körpergewichtszunahme bei der Mastung ausgewachsener und im Wachsthum begriffener Thiere.* (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 258.)

P. Bert, Ueber die *Farbe des für das vegetabilische Leben nothwendigen Lichtes.* Als Vf. im J. 1869 gezeigt, dass die Pflanzen, insbesondere die Sensitiven, hinter grünem Glase schnell absterben, glaubte er die Erklärung dieser Thatsache darin zu erblicken, dass die Blätter im reflectirten wie im durchfallenden Lichte grün erscheinen, also das so gefärbte Licht als für sie unnütz zurückweisen (1870. 165). Da nun diese Blätter in grösserer Dicke roth erscheinen und also auch das rothe Licht durchlassen, so glaubte er, dass sie hinter rothem Glase gleichfalls ihr Wachsthum nicht fortsetzen würden. Zu seiner Ueberraschung zeigte sich indess das Gegentheil. Dieser scheinbare Widerspruch hat ihn zu einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes veranlasst. Wenn man mit einer Lichtquelle, die in Bezug auf ihre Intensität mit dem zerstreuten Tageslichte zu vergleichen ist, grünes und rothes Glas spectroskopisch untersucht, so findet man, dass letzteres das Gelbe und den ganzen folgenden Theil des Spectrums bis zum Violet absorbirt und nur das Orange und das Roth durchgehen lässt; grünes Glas lässt alles Licht passiren ausser etwa $^3/_4$ des Roth, von der linken Seite des Spectrums an gerechnet. Das rothe Glas genügt zur Unterhaltung des vegetabilischen Lebens, das gelbe tödtet es. Das zu diesem Zwecke nöthige und ausreichende Licht befindet sich also in dem Theile des Roth, welcher vom grünen Glase absorbirt wird. Es fragt sich nur, ob dieses Licht ganz oder nur zum Theil nöthig ist. Indem Vf. sein grünes Glas mit einer Chlorophyllösung spectroskopisch verglich, fand er, dass der von jenem absorbirte Theil des Roth von der linken Seite an bis zum ersten charakteristischen Absorptionsstreifen des Chlorophylls, diesen noch mit inbegriffen, reicht. Er nahm deshalb

an, dass der Theil des Spectrums, welcher diesem Absorptionsstreifen entspricht, also von den Blättern absorbirt wird, das für das Leben unentbehrliche Licht repräsentirt. Da er keine Substanz fand, welche ihr Absorptionsvermögen auf diese Region des Spectrums beschränkte, so wandte er zu seinen Versuchen Chlorophylllösung selbst an. Die Versuchspflanzen wurden im zerstreuten Tageslichte von Glascüvetten mit parallelen Flächen, welche eine alkoholische, sehr oft erneuerte Chlorophyllösung enthielten, umgeben und alsbald begannen sie zu erkranken, obwohl die sehr dünne gefärbte Flüssigkeitsschicht nur jene charakteristische Region des Roth absorbirte. Man wird deshalb berechtigt sein, im weissen Lichte nur dieses Roth als für die Pflanzen unentbehrlich zu betrachten. Dieses Resultat stimmt mit den Versuchen von Timiriazeff (1877. 534) überein, welcher zeigte, dass in dem genannten Theile des Spectrums das Maximum von Kohlensäurereduction durch die Blätter stattfindet. Wenn man also dieses Licht von den Blättern abhält, so findet keine Gewichtsvermehrung der Pflanze, sondern nur noch Consumption der in den Organen vorhandenen Reservestoffe statt, weshalb sich das Leben der Pflanze bald erschöpfen muss. Wenn nun aber auch die genannte Region des Spectrums zwischen B und C für das vegetabilische Leben nothwendig ist, so kann man doch noch nicht behaupten, dass sie dafür auch ausreichend sei. Zwar fahren hinter rothen Gläsern die Pflanzen lange Zeit fort zu leben, allein sie schiessen sehr in die Länge, werden dünn und schmächtig und verlieren an Farbe. Dies rührt daher, weil die blauen und violetten Strahlen fehlen. Hiernach enthält jeder Theil des Sonnenspectrums Strahlen, die eine active Rolle beim Pflanzenleben spielen. Unter den brechbarsten Strahlen befinden sich diejenigen, welche die Spannung und in Folge dessen den Heliotropismus zerstören. Die rothen Strahlen bedingen die Spannung der Gewebe und veranlassen die Reduction der Kohlensäure als die Grundlage des organischen Lebens. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese für die Pflanzen nützlichen Regionen durch verschiedene Absorptionsstreifen des Chlorophyllspectrums bezeichnet werden. Um aber hierüber volle Gewissheit zu erhalten, wäre es nöthig durch Absorption verschiedene Theile des Spectrums zu befestigen und dann den Rest durch Linsen wieder zu vereinigen. Vf. war bis jetzt verhindert die Untersuchung in diesem Falle fortzusetzen, namentlich durch die schlechten Lichtverhältnisse des vergangenen Sommers. Er beabsichtigt statt des Sonnenlichtes elektrisches Licht anzuwenden. (C. r. **87**. 695.)

A. Mayer, *In welcher Weise ist die unlösliche Phosphorsäure des Calciumdiphosphates sowie die sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure bei der praktischen Düngeranalyse zu berücksichtigen?* Vf. lenkt die Aufmerksamkeit auf die wichtigen Publicationen von Petermann in Gembloux und Grandeau in Nancy, aus welchen hervorzugehen scheine, dass für praktische Düngungszwecke sich die unlösliche Phosphorsäure des Calciumdiphosphats genau verhalte, wie die wasserlösliche Phosphorsäure. Von Seiten der belgischen und französischen Versuchsstationen sei auch schon die praktische Consequenz dieser Resultate gezogen, und es werde von Seiten dieser Behörden Phosphorsäure von dieser verschiedenen Löslichkeit gleich gerechnet. Der Stand der niederländischen Versuchsstation sei dieser Nachbarschaft gegenüber ein schwieriger. Vf. geht sodann an eine Kritik der Petermannschen Ergebnisse und macht auf zwei Fehler in der Versuchsführung aufmerksam, zu starke Düngung und innigere Mischung mit der Erde, als dies in der Praxis möglich ist. Trotzdem hält er eine Bestätigung der in Frankreich auch durch praktische Erfahrungen gestützten Behauptungen für sehr möglich und empfiehlt den deutschen Versuchsstationen die Bearbeitung dieser wichtigen Fragen aufs Dringendste. (Tagebl. d. 51. Naturf.-V. z. Cassel 1878. 253.)

Orth, Ueber das *künstliche und natürliche Verfahren bei der Bonitirung des Bodens.* (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 254.)

Orth, Ueber einige *Beziehungen des Kornansatzes bei der Reife des Roggens.* (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 254.)

M. Fesca, Neue *Beiträge zur Kenntniss des Bodens.* Vf. führt einige Ansichten an über die zunächst anzustrebenden Ziele und die einzuschlagenden Methoden in der Bodenkunde, speciell zum Zwecke der Darstellung (Kartirung) und theilt einige von ihm bereits erzielte Resultate auf Grund beigegebener Tabellen mit. Als erstes Erforderniss, in der mechanischen Analyse ein brauchbares Mittel zur Erweiterung der Kenntniss des Bodens zu besitzen, wird ein rationeller Ausgangspunkt hingestellt; derselbe ist nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft darin zu suchen, dass man die mechanische Trennung nach hydraulischen Werthen vornimmt. Von den augenblicklich existirenden Apparaten scheint der Schöne'sche Schlämmapparat der einzige zu sein, mittelst dessen eine derartige Trennung hydraulisch gleichwerthiger Producte erreicht werden kann, während die übrigen Apparate vergleichbare Resultate zu liefern nicht im Stande sind. Eine derartige Trennung nach hydraulischen Werthen ermöglicht zunächst eine wissenschaftliche Begründung der Bodenclassification in physikalischer Beziehung. Die vom Vf. gefolgerten Sätze sind die folgenden: 1. Bei den Thonböden bilden die bei einer Stromgeschwindigkeit von 0.2 mm per Secunde abgetrennten Theile, bezüglich ihrer Korngrösse von 0,01 mm Durchm. bis zur Unmessbarkeit schwankend, die Hauptmasse (50—75 p. c. des Gesammtfeinbodens); 2. bei

den Lehmböden prävaliren feine Sande, während die Thonsubstanz zurücktritt; und zwar bilden a. bei den Lössböden der Mineralstaub, welcher durch eine Stromgeschwindigkeit von 2 mm per Secunde abgeschlämmt wird (von 0,05 mm — 0,01 mm Durchm. Korngrösse); b. beim gemeinen Lehm gröbere Feinsande von 0,5—0,05 mm Drchm. bezüglich der Korngrösse schwankend, den Hauptgemengtheil. Vf. ist der Ansicht, dass die in der Weise gewonnenen Schlämmproducte in mancher Beziehung mit mehr Recht als Bodenconstituenten angesehen werden können, als das Material, welches vielfach unter dieser Firma grundlegender Bodenuntersuchungen gedient hat, dass somit als wesentliches Förderungsmittel für die Bodenkunde Untersuchungen bezüglich der Feststellung der physikalischen Bodeneigenschaften, sowie auch des Absorptionsvermögens der einzelnen hydraulischen Werthe in grösserem Umfange anzustellen seien. Ferner ist es wichtig, die Beziehungen der stofflichen Zusammensetzung der hydraulischen Werthe bei verschiedenen Böden kennen zu lernen. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 248.)

Orth, Ueber *Constanz u. Veränderlichkeit in der Zusammensetzung des Bodens.* (Tageblatt d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 249.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Fouque und **M. Lévy,** *Künstliche Darstellung von Feldspath durch Schmelzung.* Die Vff. schmolzen mittels eines Schloesing'schen Ofens in einem Platintiegel bei einer Temperatur, die der Schmelzhitze des Platins nahe kommt, natürlichen Feldspath oder künstliche Gemenge seiner chemischen Elemente: Kieselsäure u. Thonerde in Form getrockneter Niederschläge, kohlens. Kali und Natron und calcinirten kohlens. Kalk. In beiden Fällen wurden dieselben Resultate erhalten. Von allen Feldspathen ist der Oligoklas der schmelzbarste, dann kommen der Labrador, der Albit, der Orthoklas, der Mikroklin und endlich der Anorthit, welcher am schwersten schmelzbar ist. Die Versuche wurden bis jetzt nur mit Oligoklas, Labrador und Albit oder mit entsprechenden künstlichen Gemengen ausgeführt; die mit Orthoklas und Anorthit begonnenen sind noch nicht beendigt. Nachdem völlige Schmelzung eingetreten und die Masse in eine homogene Substanz übergegangen war, wurde der Tiegel rasch auf einen durch ein Gebläse gespeisten Bunsen'schen Brenner gebracht und 48 Stunden lang auf einer Temperatur erhalten, die dem Schmelzpunkte möglichst nahe kam. Hiernach liess man ohne weitere Vorsichtsmaassregel den Tiegel erkalten. Im geschmolzenen Zustande nahm die Masse nur einen geringen Raum ein, etwa den vierten Theil eines Platintiegels von 10 g. Während der Erhitzung auf der Gebläselampe blähte sich die Schmelze etwas auf und nahm ein porcellanartiges Aussehen an. Mit der Loupe bemerkt man fast gar keine krystallinische Structur; aber unter dem Polarisationsmikroskope liess sich eine solche durch die ganze Masse nachweisen. Der Oligoklas erschien in Form kleiner langgestreckter Krystalle (0,4 auf 0,3 mm); die des Labradors war noch kleiner (C. r. **87**. 700.)

H. E. Gintl, Ueber das *Vorkommen und die Handelsverhältnisse des Petroleums in Rumänien.* (Oest. Ztschr. **26**. 460.)

7. Analytische Chemie.

H. Borntträger, Ein *neuer Indicator zur Acidimetrie und Alkalimetrie.* Zerschnittene frische Apfelsinenschalen werden mit einer geringen Menge absoluten Alkohols übergossen und 24 Stunden lang stehen gelassen. Schon das hierdurch gewonnene gelbe Extract kann als Indicator dienen, doch thut man besser das ätherische Oel durch Schütteln mit dem gleichen Volum Aether abzuscheiden. Man erhält alsdann unter dem Aether eine schwere gelbe Flüssigkeit von 1,041 spec. Gewichte, die man nach der Entfernung der Aetherschicht als Indicator benutzen kann. Derselbe liefert mit Wasser eine farblose Flüssigkeit, welche durch Säuren gar nicht, durch Alkalien schön citronengelb gefärbt wird. Er giebt bei Gegenwart von Ammonsalzen in der zu titrirenden Flüssigkeit sichere Zahlen, ist aber bei Anwesenheit von freiem Ammoniak unbrauchbar. (Ztschr. anal. Chem. **17**. 459.)

Wein, Ueber die *Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* In der letzten Zeit wurde vielfach die Frage erörtert, ob es angezeigt sei, die Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure nach der bisher üblichen Methode vorzunehmen, oder ob man einen anderen Weg einschlagen müsse. Einerseits schlug man vor, die bisher übliche Digestionszeit von 2 Stunden abzukürzen, andererseits wollte man die Extraction nicht mehr im Literkolben bei längerer oder kürzerer Digestionszeit, sondern durch Auswaschen auf dem Saugfilter mittels der Bunsen'schen Wasserluftpumpe bewerkstelligen. Der Vf. stellte auf der Versuchsstation München in dieser Richtung vergleichende Versuche an, deren Ergebnisse nachstehende waren. Als Untersuchungsmaterial diente eine Reihe von Superphosphaten mit geringem Eisenoxyd und Thonerdegehalt. Was die Versuche über die Digestionszeit betrifft, so verfuhr man in der Weise, dass man 20 g Superphosphat in einem Literkolben mit 1 l Wasser extendirte und eine verschiedene Digestionsdauer in Anwendung

brachte und zwar digerirte man eine Probe 2 Stunden lang, eine Probe ½ Stunde, dann 10 Minuten und 5 Minuten lang. Bei ½stündiger Digestion erhielt man ungefähr die gleichen Resultate wie bei Anwendung einer zweistündigen Digestion, auch bei 10 Minuten war die Differenz nur eine sehr geringe, nämlich im Durchschnitte 0,1 p. c. Bei 5 Minuten aber war die Differenz gegen die 2stündige Digestion nicht unerheblich, sie betrug nämlich 0,25 p. c. im Mittel. Die Digestionszeit war also jedenfalls eine ungenügende und es war noch nicht alle Phosphorsäure gelöst. Ein Zurückgehen von löslicher Phosphorsäure konnte man bei 2stündiger Digestionsdauer nicht constatiren, da ja die Resultate höher ausfielen, als bei kürzerer Digestion. Vf. glaubt also auf Grund dieser Resultate die 2stündige Digestionsdauer beibehalten zu müssen. Bei Anwendung der von Fresenius, Neubauer und Luck, später von Abesser, Jani und Maerker empfohlenen Auswaschmethode auf dem Saugfilter erhielt Vf. im Vergleiche zur 2stündigen Digestionsmethode manchmal bedeutende Mindergehalte, obwohl die Methode in einigen Fällen zu richtigen Resultaten führte. Die Differenz beträgt aber im Mittel 0,4 p. c. Vf. ist mit Erlenmeyer der Ansicht, dass die Auswaschmethode nur bei Superphosphaten, die auch freie Säure enthalten, anwendbar ist. Bei Abwesenheit von freier Säure scheint sich auf dem Filter ein Theil des Monocalciumphosphates in unlösliches Dicalciumphosphat umzusetzen. Auf dem Filter werden die Superphosphate immer nur mit einer verhältnissmässig geringen Menge Wasser zusammengebracht. Nach Erlenmeyer aber setzt sich Monocalciumphosphat mit wenig Wasser zusammengebracht in unlösliches Dicalciumphosphat um. Vf. kann also die Auswaschmethode nicht empfehlen. Er wandte sie auch bei Phosphoritsuperphosphaten mit grösserem Eisen- und Thonerdegehalt an und erhielt ähnliche Resultate. Gleichzeitig mit der Versuchsstation Göttingen stellte man auch in der Richtung Versuche an, ob es nothwendig wäre, das Wasserquantum zu vermehren, das nach den Angaben Erlenmeyer's nicht auszureichen schien; man kam zu ähnlichen Resultaten, wie die Versuchsstation Göttingen. Man erhielt wohl eine geringe Menge Phosphorsäure mehr, welche jedoch mit dem mehr angewandten Wasser in keinem Verhältnisse stand. Die bisher angewandte Menge Wasser ist jedenfalls ausreichend. (Tageblatt d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel 1878. 257.)

R. Dietzell, Ueber die *Bestimmung der Phosphorsäure im Lofodenguano*. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 251.)

8. Technische Chemie.

J. Kasalovsky, *Die Gasfeuerung beim Dampfkesselbetriebe*. (Oesterr. Ztschr. **26**. 463.)

C. Ernst, *Das Quecksilberbergwerk von Almaden*. Nach einer umfassenden Monographie von **H. Kuss** (Ann. des min. 1878) vom Vf. dargestellt. (Oesterr. Zeitschrift **26**. 447. 457.)

J. H. Langer, Notizen über die *Freiberger Hüttenwerke*. Verf. hat im Jahre 1877 die Freiberger Hüttenwerke besucht und theilt verschiedene Beobachtungen mit, namentlich über die Einrichtungen, welche daselbst getroffen worden sind, um die Devastation der angrenzenden Grundstücke durch den Hüttenrauch zu verhindern. Die Klagen über Hüttenrauch gaben zu mehreren commissionellen Erhebungen über die Wirkungen der ausströmenden dampf- und staubförmigen Hüttenproducte Veranlassung und wurden insbesondere durch den Experten **Moritz Freitag** angestellt. Diese Erhebungen führten zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Die schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säure und die Zinksalze können unter ungünstigen Bedingungen die Vegetation, bei hinreichender Concentration der Dämpfe auf schwach bethauten Blättern ausgefällt, corrodiren, was stets durch den Augenschein zu constatiren ist. 2. Von einer Vergiftung des Bodens oder der ganzen Pflanze kann gar nicht die Rede sein. 3. Die Annahme einer unsichtbaren Beschädigung ist vollkommen unstatthaft. 4. Die Abnahme des Nährwerthes der Futterpflanzen bei sichtbarer Beschädigung der Blätter kann nur in dem Verluste derselben und der verminderten Befähigung der Pflanzen, durch Zersetzung der Kohlensäure organische Materie zu produciren, gesucht werden. 5. Die auf den Pflanzen haftenden Metalloxyde und Salze können dem thierischen Organismus gefährlich werden und bei Zusammentreffen sehr ungünstiger Umstände selbst den Tod herbeiführen, was jedenfalls durch die Section und die chemische Analyse festgestellt werden kann. 6. Die Annahme, dass die unter dem Rindvieh grassirende sogen. Säurekrankheit, sowie die Tuberculose eine Folge der Einwirkung des Hüttenrauches ist, ist vollkommen grundlos. — Zum Schlusse giebt Vf. noch eine Uebersicht der gegenwärtigen Betriebsobjecte und der Production der Freiberger Hüttenwerke im Jahre 1875.

			im Werthe von			
Feingold in Scheidegold	3,0273	Zoll-Ctr.	424,221	Mk.	18	Pf
Feinsilber in Scheidesilber	865,7129	„	7258,275	„	97	„
Kupfervitriol	26635,65	„	654,919	„	96	„
Wismuth	48,4496	„	22,740	„	71	„
Nickelspeise	110,700	„	22,860	„	57	„
Zink und Zinkstaub	4526,650	„	99,005	„	27	„
Bleiproducte, Weich-, Hart-, Probirblei u. Bleiglätte	59905,050	„	1,304,953	„	49	„
Schrottwaaren	2564,160	„	65,089	„	74	„
Bleiblech	4872,980	„	116,644	„	73	„
Andere Bleiwaaren	10850,750	„	267,020	„	65	„
Schwefelsäure (66°)	232729,580	„	761,320	„	92	„
Eisenvitriol, schwefelsaures Natron u. Salpetersäure	12449,360	„	43,479	„	66	„
Arsenikalien: Arsenmehl, Roth-, Gelb- u. Weissglas, metallisches Arsen	15564,325	„	286,535	„	59	„
		zusammen	11,327,068	Mk.	44	Pf.

(Oesterr. Ztschr. **26**. 449.)

Taylor, *Gallussäureentwickler für trockne Platten.* Carey Lea hat gefunden, dass die Pyrogallussäure im alkalischen Entwickler durch Gallussäure ersetzt werden könne, die fast ebenso energisch wirke. Vf. berichtet jetzt über vergleichende Versuche, die er mit beiden Substanzen angestellt hat. Es geht daraus hervor, dass in gewisser Hinsicht die Gallussäure sogar energischer wirkt, Gesättigte Auflösung von Gallussäure, kohlensaures Ammon u. Bromkaliumlösung wurden gegen die übliche alkalische Pyrogallussäure (1:160) versucht. Eine belichtete Emulsionsplatte wurde in zwei Hälften zerschnitten, die eine Hälfte wurde mit Pyrogallussäure und einem Tropfen Ammoniak, die andere mit Gallus. und einem Tropfen Ammoniak übergossen, ohne Bromkalium. Pyrogallussäure brachte in sehr kurzer Zeit ein schwaches Bild heraus, zur Gallussäure aber mussten vier Tropfen Ammoniak zugesetzt werden, bis nur die hohen Lichter kamen. Nach weiterem Zusatze von 8 Tropfen Ammoniak kam das Bild auf einmal in allen Details und fast druckfähig zum Vorscheine. Weitere Versuche ergaben, dass Pyrogallussäure mit sehr wenig Alkali ein Bild entwickelt, während Gallussäure viel Alkali braucht, aber auch viel mehr Alkali verträgt als Pyrogallussäure, und gute Kraft giebt. Der Unterschied im Preise beider Substanzen ist sehr gross, wenn deshalb nach mehr Erfahrungen es sich herausstellen sollte, dass Gallussäure sich gut zum Entwickeln eignet, wird man ihr jedenfalls den Vorzug geben. (Phot. Arch. **19**. 167.)

Ueber die Zersetzung der Hydrosäuren durch die Metalle,

von

Berthelot.

Wenn man die metallischen Chloride nach ihrer Bildungswärme ordnet, so gelangt man zu Consequenzen, welche nicht mit der alten Classification der Metalle, nach dem Grade ihrer Fähigkeit das Wasser, resp. die Säuren unter Wasserstoffentwickelung zu zersetzen, übereinstimmt. Denn nach jener Ordnung wird die Bildungswärme der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure aus ihren Elementen, +22,0, durch die aller wasserfreien Chloride, selbst des Bleis, Kupfers, Quecksilbers und Arsens übertroffen: das Gold allein macht unter den bekannteren Elementen eine Ausnahme. Alle diese Metalle müssten daher ausser Gold das Salzsäuregas zersetzen.

Man könnte gegen diese Schlussfolgerung einwenden, dass der Wasserstoff und die Chlorwasserstoffsäure als gasförmige Substanzen nicht denselben physikalischen Zustand wie die Metalle und deren Chloride haben, welche ja in der Regel feste Substanzen sind; man müsste deshalb, um die Producte wirklich mit den primitiven Substanzen vergleichbar zu machen, entweder der Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure die Differenz zwischen der Erstarrungswärme dieses Gasses und der des

Wasserstoffes hinzufügen, wodurch alles auf den festen Zustand bezogen sein würde; oder man müsste die Bildungswärme des Metallchlorides um die Differenz zwischen der Verdampfungswärme des Chlorides und des Metalles vermindern, wodurch man Alles auf den gasförmigen Zustand reducirte. Die genauen Unterlagen für derartige Rechnungen fehlen uns; aber nach Analogien zu schliessen, dürfte die eine oder die andere dieser Differenzen zwischen Grössen derselben Ordnung keinen besonders hohen Werth haben, vielleicht etwa 3 oder 4 Calorien. Nun aber bewegen sich die Bildungswärmen der alkalischen und erdalkalischen Chloride, sowie der Chloride der Metalle der Eisen-, Zink-, Cadmium- u. Zinngruppe, im festen Zustande genommen, innerhalb der Grenzen zwischen 105 und 40 Calorien. Selbst die Bildungswärmen des Bleichlorides (+41,4), des Kupferchlorürs (+33,1), des Quecksilberchlorürs (+40,9), des Silberchlorides (+29,2) übersteigen noch beträchtlich die des Wasserstoffchlorides (+22,0). Von denen des Palladiumchlorürs (+26,3) und des Platinchlorürs (22,6), gebildet bei Gegenwart von Chlorkalium, steht die eine an der Grenze und die andere ist geringer, wenn man der obigen Correction und zugleich dem Umstande Rechnung trägt, dass die letztgenannten Zahlen auch noch die Bildungswärme des Doppelchlorides einschliessen.

Nach diesen Thatsachen müsste das Chlorwasserstoffgas durch alle Metalle, mit Ausnahme von Gold, Platin und vielleicht auch Palladium, zersetzt werden. Für die drei ersten der oben genannten Metallgruppen ist dies bekannt. Was das Blei betrifft, so gab schon Berzelius an, dass es auf Chlorwasserstoff reagirt. Es lässt sich dies leicht selbst in der Kälte mit conc. Säure, d. h. mit solcher, welche eine gewisse Menge Säureanhydrid enthält, verificiren. Ebenso verhält sich das Kupfer, obgleich die Einwirkung viel langsamer ist; die Reaction ist schon durch verschiedene Chemiker angegeben worden und Verf. hat sie zu wiederholten Malen seit 20 Jahren bestätigt gefunden, jedes Mal, wenn er saure Lösungen von Kupferchlorür bei Gegenwart von Kupfer aufbewahrte.

Zwischen Quecksilber und Salzsäuregas findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, wohl aber bei höherer Temperatur. Um dies darzuthun, füllte Vf. reines und trocknes Salzsäuregas in eine Röhre von hartem Glase, fügte einen Tropfen Quecksilber hinzu, schmolz die Röhre vor der Lampe zu, umgab sie mit Metallblech und erhitzte sie in der bekannten Weise. Der Angriff findet weder bei 200° noch bei 340°, noch bei 400° statt, wohl aber bei 550—600°. Nach mehrstündiger Erhitzung wird die Reaction schon wahrnehmbar. Es entsteht eine Spur krystallinisches Quecksilberchlorür (welches mit Kalilauge einen schwarzen Niederschlag giebt) und Wasserstoff in geringer Menge (0,1 ccm mit 50 ccm HCl). Dieser ausserordentlich geringe Angriff, der noch dazu erst bei einer Temperatur erfolgt, die dem Erweichungspunkte des Glases naheliegt, macht das Experiment zu einem sehr delicaten.* Man erhält aber ein glattes Resultat, wenn man trocknes Salzsäuregas, welches mit Quecksilberdämpfen beladen ist, durch eine auf etwa 800 bis 1000° erhitzte Porcellanröhre leitet. Bei den Versuchsbedingungen, unter denen Vf. arbeitete, entwickelte sich eine wahrnehmbare Menge Wasserstoff, nämlich beinahe $^1/_2$ ccm in jeder Minute, und zugleich condensirte sich am Ende der Röhre Quecksilberchlorür. Unter sonst gleichen Bedingungen zeigte das Salzsäuregas für sich keine Spur von Dissociation, selbst nicht nach Ablauf von 10 Minuten. Die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch das Quecksilber ist hiernach nicht zweifel-

* In einer späteren Mittheilung theilt Vf. noch folgenden Versuch über die *Reaction zwischen Quecksilber und Chlorwasserstoffgas* mit. 15,5 g Quecksilber und 48 ccm reines Chlorwasserstoffgas (entsprechend 30 Hg_2 + HCl) wurden in eine sehr starke und widerstandsfähige Glasröhre eingeschlossen und dann eine Stunde lang so stark als möglich erhitzt. Man erhielt etwas mehr als 1 ccm Wasserstoffgas. Demnach ist etwa $^1/_{24}$ des Salzsäuregases unter den angegebenen Bedingungen zersetzt worden. (C. r. 87. 673.)

haft. Diese Reaction beweist nebenbei, dass das Quecksilberchlorür im gasförmigen Zustande bei einer Temperatur von 800° wirklich existirt. Allein die Reaction bleibt doch sehr unvollständig, indem der grösste Theil des Salzsäuregases mit den Quecksilberdämpfen gemischt bleibt, ohne zersetzt zu werden, wahrscheinlich in Folge einer theilweisen Dissociation des Quecksilberchlorürs in seine Elemente, wodurch freies Chlor entsteht, welches sich wiederum mit dem Wasserstoffe verbindet und die Reaction begrenzt. Allein letztere besitzt nichts desto weniger ihre Bedeutung in thermischer Hinsicht, wenn man erwägt, dass das Chlorwasserstoffgas für sich bei 800° nicht dissociirt wird. Im Gegentheile macht der Dissociationszustand des Quecksilberchlorürs die umgekehrte Reaction, nämlich die Regeneration der Salzsäure aus freiem Wasserstoffe und Quecksilberchlorür möglich, ja selbst unvermeidlich. Dies wurde bestätigt, indem man die genannten Substanzen in eine Röhre einschloss u. erhitzte. Die Reaction beginnt schon bei niederer Temperatur. In allen Fällen aber bleibt auch diese umgekehrte Reaction unvollständig, wie zu erwarten war.

Es liegen hier zwei umgekehrte Reactionen vor, wie in vielen analogen Fällen, bei denen Dissociation eintritt. Es genügt, die Producte zu entfernen oder dafür zu sorgen, dass der eine der Composanten immer in überschüssiger Menge vorhanden ist, um die Reaction vollständig zu machen, sei es in dem einen Sinne, sei es in dem anderen, d. h. um entweder eine gegebene Menge Salzsäure durch Quecksilber oder eine gegebene Menge Quecksilberchlorür durch Wasserstoff vollständig zu zersetzen. Ehemals erklärte man diese umgekehrten Reactionen, welche bei der Einwirkung von Wasserstoff auf metallische Chloride, Oxyde und Sulphide so häufig vorkommen, durch Massenwirkung. Allein dies genügt nicht; es muss noch eine andere Ursache hinzukommen, deren Nothwendigkeit der Vf. durch seine thermochemischen Untersuchungen dargethan hat. Denn die chemischen Reactionen vollenden sich direct nur, wenn bei ihnen Wärme frei wird.

Wenn alle Producte unter den Versuchsbedingungen beständig sind, so verläuft die Reaction nur in einem Sinne, welcher durch das thermische Zeichen der Reaction bestimmt ist, ohne dass dabei irgendwie eine Theilung oder die Möglichkeit einer umgekehrten Reaction eintritt. Die fundamentale Bedingung, welche nothwendig erfüllt sein muss, damit die Theilung und die umgekehrte Reaction, welche von den relativen Mengen der Composanten abhängt, eintrete, ist folgende: es muss eines der Producte zum Theil zersetzt werden, entweder durch eine eigentliche Dissociation, wenn es sich um wasserfreie binäre oder analoge Verbindungen handelt oder durch ein Gleichgewicht zwischen vier antagonistischen Substanzen, wie es für die Aether und die gelösten Substanzen eintritt. Ist diese Bedingung realisirt, so sind die beiden umgekehrten Reactionen möglich, weil sie sich beide unter Entwickelung von Wärme vollziehen. Das Quecksilber z. B. zersetzt einerseits den Chlorwasserstoff u. bildet Quecksilberchlorür und Wasserstoff unter Entwickelung von Wärme, wie aus den oben gegebenen Zahlen hervorgeht; aber andererseits kann, da das Quecksilberchlorür in der Wärme theilweise zersetzt wird, sein frei gewordenes Chlor auf den frei gewordenen Wasserstoff einwirken, um wieder Chlorwasserstoff zu regeneriren, ebenfalls unter Wärmeentwickelung. Man erkennt hier deutlich die verschiedene Rolle der durch Erhitzen entwickelten fremden Energie und der chemischen Energien, welche durch die aufeinander wirkenden Körper in Thätigkeit gesetzt werden. Dieselben Principien lassen sich nun auch auf andere Versuche anwenden.

Reines Silber u. reines Chlorwasserstoffgas reagiren bei 500—550° auf einander unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Silberchlorür, welches sich wie eine Glasur auf dem Glase niederschlägt. Boussingault hat vor 45 Jahren diese Zersetzung des Chlorwasserstoffgases durch Silber beobachtet (Ann. Chim. Phys. [1] 54. 260); allein er arbeitete bei Rothglühhitze, also unter Bedingungen, wo die zu jener Zeit noch unbekannte Dissociation des Salzsäuregases an der Reaction Antheil

nehmen konnte. Dies ist bei des Vf's. Versuchen nicht der Fall, denn das Chlorwasserstoffgas ist zwischen 500 und 800° beständig.

Gleichwohl hat Vf. beobachtet, dass die Reaction durch die umgekehrte begrenzt wird, da das wasserfreie Silberchlorid unter den Versuchsbedingungen zum grossen Theile durch Wasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff reducirt wird. Es kommt hierbei noch die Dissociation des Silberchlorides in Silberchlorür, Ag_2Cl, und freies Chlor, welche beide mit jenem einen Gleichgewichtszustand hervorrufen, in Betracht; doch hierauf will Vf. nicht näher eingehen. Die Existenz des Silberchlorürs erscheint durch Rose dargethan, allein die Bildungswärme ist unbekannt.

Das Palladium wirkte auf Chlorwasserstoff bei 550° nicht zersetzend ein; ebensowenig das Platin. Diese Thatsachen erklären sich zugleich durch den geringen Werth der Bildungswärme ihrer Chloride und durch die Unbeständigkeit dieser Producte, welche bei der Temperatur, die zur Wechselwirkung der Metalle und des Salzsäuregases nothwendig wäre, nicht mehr existiren.

Dies sind die Beobachtungen des Vf's. über die Reaction zwischen dem gasförmigen Chlorwasserstoffe und den Metallen. Wenn man nun untersucht, was bei Gegenwart von Wasser, also unter Anwendung von gelöster Salzsäure stattfindet, so muss man die neuen Verbindungen in Betracht ziehen, welche durch die Einwirkung des Wassers entstehen, nämlich die bestimmten und beständigen Hydrate, die einerseits der Chlorwasserstoff und andererseits die Metallchloride bilden. Wenn der Chlorwasserstoff in so viel Wasser gelöst ist, damit sich ein beständiges Hydrat bilden kann und keine wahrnehmbare Spannung des Salzsäuregases mehr statthat, so geben die vereinigten Bildungswärmen des Chlorwasserstoffes und seines Hydrates einen Werth von nahezu +39 Cal., welcher durch die Bildungswärme der Chloridhydrate der Metalle aus der Alkalierd-, Eisen-, Zink- und Cadmiumgruppe übertroffen wird. Das Blei und das Zink stehen etwa an dieser Grenze und die Chloride des Silbers, Kupfers und Quecksilbers liefern geringere Werthe. Diese thermischen Relationen stimmen mit den Thatsachen überein, welche über den Angriff der kalten wässerigen Chlorwasserstoffsäure auf die Metalle bekannt sind. Wenn aber die Wassermenge geringer oder die Temperatur höher ist, so kann die Flüssigkeit eine grössere oder kleinere Menge Säureanhydrid enthalten, welche dann mit ihrer eigenen Bildungswärme intervenirt; denn sie besitzt noch das Plus von Energie, welches bei der Bildung des Salzsäurehydrates verloren geht. Es erklärt sich hieraus, weshalb Blei u. Kupfer durch conc. Chlorwasserstoffsäure angegriffen werden. Was das Quecksilber und das Silber betrifft, so tritt ein solcher Angriff bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, sondern nur unter Zuführung von Wärme. Auch hier stimmen also die bekannten Beobachtungsresultate mit den thermischen Theorien überein.

Für das Schwefelwasserstoffgas lässt die Theorie Aehnliches voraussehen, was durch das Experiment bestätigt wird. Vf. hat insbesondere dargethan, dass dieses Gas bei 550° durch Silber und durch Quecksilber unter Entstehung von metallischem Sulphid und Wasserstoff zersetzt wird. Aber die umgekehrten Reactionen treten ebenfalls ein, indem die wasserfreien Sulphide des Silbers und Quecksilbers bei 550° Schwefelwasserstoff und Metall geben. Diese Reciprocität rührt von der Dissociation sowohl der Metallsulphide als auch des Schwefelwasserstoffes selbst her. Ueberschüssiges Kupfer zersetzt den gasförmigen Schwefelwasserstoff bei 500° vollständig und greift das trockne Gas selbst in der Kälte unter Abscheidung von Wasserstoff an. Bei 100° ist die Entwickelung dieses Gases hinreichend lebhaft, um als Vorlesungsversuch zu dienen. Die umgekehrte Reaction tritt bei 550° ein; sie erklärt sich durch die Dissociation der Kupfersulphide.

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ist bei den Reactionen der Metalle auf Brom- und Jodwasserstoff noch frappanter. Nicht nur die Metalle der alkalischen Erden und die der Eisengruppe etc. greifen diese Hydrosäuren unter

Wasserstoffentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur an (in Uebereinstimmung mit den thermischen Werthen):

H + J Gas . .	—0,8	H + Br Gas . .	+13,5
M + J Gas . .	+85 bis +28	M + Br Gas . .	+100 bis +42,

sondern der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der beiden Hydrosäuren und ihrer metallischen Verbindungen ist auch für das Blei, das Kupfer, das Silber u. das Quecksilber viel grösser als gegenüber der Chlorwasserstoffsäure:

Pb + Br Gas	+38,5	Pb + J Gas	+26,4
Cu_2 + Br Gas	+30,0	Cu_2 + J Gas	+21,9
Hg_2 + Br Gas	+39,2	Hg_2 + J Gas	+29,2
Ag + Br Gas	+27,7	Ag + J Gas	+19,7.

Die Zersetzung der Brom- und Jodwasserstoffsäure durch diese Metalle muss demnach viel leichter von Statten gehen als durch Chlorwasserstoff. Der Versuch bestätigt dies. Es ist bekannt, dass der Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber angreift. Deville hat das Gleiche für das Silber dargethan. Vf. seinerseits hat schon vor vielen Jahren gezeigt, dass der Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur langsam und vollständig durch Quecksilber unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt wird, und neuerlich hat er bestätigt, dass das Gleiche auch für Silber der Fall ist, sowohl gegenüber dem Bromwasserstoffgase als auch einer gesättigten Lösung dieser Säure; letztere wirkt um so besser, als sie das entstandene Bromsilber löst. Das Bromsilber im Gegentheil wird durch Wasserstoff bei 550° nur sehr wenig angegriffen und das Jodsilber widersteht bei dieser Temperatur ganz oder fast ganz. (C. r. 87. 619.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber neue Erscheinungen bei Gasarten, von Al. Mitscherlich. Vf. berichtet über seine den Verbrennungspunkt von Gasarten betreffenden Beobachtungen kurz zusammengefasst Folgendes: Zwei Abhandlungen sind von ihm über den Verbrennungspunkt, d. h. über die niedrigste Temperatur, bei der die Körper sich mit Sauerstoff verbinden, bereits veröffentlicht. Die erstere enthält die damals meist bei festen Körpern gewonnenen Resultate, während die letztere die allgemeine Untersuchungsmethode beschreibt. Die Untersuchung der Gasarten, deren Resultate Vf. jetzt mittheilt, macht ausserordentlich grosse Schwierigkeiten, einerseits weil sehr hohe Temperaturen dabei erforderlich sind, andererseits weil neue Erscheinungen hierbei hervortreten, welche Arbeiten von mehreren Monaten als vollständig vergeblich herausgestellt haben. Von einem einzigen Verbrennungspunkte bei jeder Gasart lässt sich nicht wie bei festen Körpern oder Flüssigkeiten sprechen, denn derselbe ist abhängig von verschiedenen Umständen. Zunächst ist derselbe unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn dieselben nur vollständig rein sind, und bei vielen Gasarten, z. B. beim Wasserstoffe davon, ob hier bei Zutritt von Licht nach Wochen oder sogleich benutzt wird. Abhängig ist der Verbrennungspunkt dagegen 1. von der Form der Gefässe, in dehen die Verbrennung vor sich geht, 2. von dem Materiale, aus welchem die Wandungen derselben bestehen, 3. von der Menge Sauerstoff, welche sich beim brennbaren Gase befindet, 4. von der Art und der Menge der etwa beigemengten Gasarten und 5. von dem Drucke, welcher auf den Gasarten lastet.

Vf. beschränkt sich für jetzt wesentlich auf den Verbrennungspunkt des Wasserstoffes. Andere Gasarten zeigen nach der einen oder anderen Richtung von den nachfolgend angegebenen Thatsachen Abweichungen. Die Form der Gefässe wirkt ganz wesentlich auf den Verbrennungspunkt ein. Es lassen sich von diesen Formen nur wenige leicht untersuchen; dies ist aber auch nur nothwendig, da sich aus den Erscheinungen in den einfachen Formen die complicirten ergeben. Bei den cylindrischen Gefässen, welche am besten durch die bequeme Herstellung, durch die leichte Bestimmbarkeit der Grösse und durch sehr bequeme Verwendbarkeit zu diesen Bestimmungen geeignet sind, ergiebt sich Nachfolgendes:

„Der Verbrennungspunkt sinkt proportional der Zunahme des Durchmessers des Cylinders und zwar bei jedem Millimeter um 6,6°", oder anders ausgedrückt, „derselbe fällt proportional der Abnahme der den Gasarten sich bietenden Berührungsfläche". Die Bestimmungen sind gemacht in

Röhren von 1—12 mm Durchmesser, bei engeren Röhren verhinderten Nebenumstände die Untersuchungen, bei weiteren die bei der Heftigkeit der Explosion nothwendigen, die Wärme schlecht leitenden, dickwandigen Glasröhren. Aber auch die Oberfläche der Verbrennungsgefässe spielt eine sehr grosse Rolle beim Verbrennungspunkte. Je nach ihrer Beschaffenheit wird derselbe verändert, z. B. wenn die Glasoberfläche mit Phosphorsäure überzogen wird, tritt eine starke Erniedrigung des Verbrennungspunktes ein, und wenn dieselbe mit Fluorwasserstoffgas behandelt ist, eine grosse Erhöhung desselben. Die hierdurch hervorgebrachten Temperaturveränderungen übersteigen 40° C.

Der Verbrennungspunkt hängt weiter ab von der Menge Sauerstoff, welche sich bei den brennbaren Gasarten befindet, und zwar scheint der Verbrennungspunkt proportional mit Zunahme des spec. Gewichtes des Gemenges von Wasserstoff u. Sauerstoff zu fallen. Ist also viel Wasserstoff vorhanden, so ist derselbe hoch, ist viel Sauerstoff darin, so liegt derselbe verhältnissmässig niedrig; die hierbei entstehenden Differenzen übersteigen 50° C. Befinden sich ausser Sauerstoff und dem brennbaren Gase andere indifferente Gasarten beigemengt, so wird hierdurch ebenfalls der Verbrennungspunkt sowohl durch die Art als auch durch die Menge derselben verändert. Es verhalten sich darin einige wie Wasserstoff, indem sie den Verbrennungspunkt erhöhen, z. B. Kohlensäure u. schweflige Säure (letztere über 20° C.), andere aber wie Sauerstoff, welche den Verbrennungspunkt erniedrigen, z. B. Ozon, Stickstoff und Stickoxydul (das letzte über 80° C.). Bei grösserer oder geringerer Menge derselben treten dieselben Verhältnisse wie beim Wasserstoff und Sauerstoff ein.

Weiter lässt sich die Abhängigkeit des Verbrennungspunktes von dem Drucke, der auf den Gasarten lastet, sehr gut beobachten und nachfolgende sehr einfache Gesetzmässigkeit stellt sich hierbei heraus. „Proportional mit der Abnahme des Druckes fällt der Verbrennungspunkt stets um eine Anzahl Grade und zwar bei Abnahme um 1 mm Quecksilber Druck um 0,18° C., mögen Gefässe von den verschiedensten Formen und mögen die verschiedenartigsten Gemenge von Wasserstoff u. Sauerstoff für sich oder gemengt mit anderen Gasarten benutzt werden." — Die Untersuchungen sind bei einem geringeren Drucke als dem einer Atmosphäre gemacht, da bei einem stärkeren Drucke dieselben durch die heftigen Explosionen zu schwierig anzustellen waren.

Indem Vf. zunächst von allen theoretischen Erklärungen absieht und nur die gewonnenen Resultate mit den bisher bekannten Erscheinungen vergleicht, kommt er zu folgenden Betrachtungen.

Auf den ersten Blick fällt auf, dass diese Resultate zum grösseren Theile nicht in Uebereinstimmung mit den bisher bekannten zu bringen sind. Sie widersprechen zunächst den bekannten Wirkungen der Oberfläche auf die Gasarten in Folgendem. Diese Wirkungen erstrecken sich nur auf Anziehungserscheinungen in minimalen Entfernungen, die wir als Reibung und Condensation beobachten. Auf der letzteren beruhen chemische Wirkungen, wie z. B. die Entzündung des Wasserstoffes durch fein vertheiltes Platin, welche Erscheinung uns eine auffallende Erniedrigung des Verbrennungspunktes zeigt. Dagegen geben die vorstehend aufgeführten Untersuchungen gerade im Gegentheile eine Erhöhung des Verbrennungspunktes durch die grössere Oberfläche der engeren Röhren bei gleichem Gasvolumen den weiteren gegenüber und zeigen Wirkungen, welche sich nicht auf die nächste Umgebung der festen oder flüssigen Körper allein, sondern auf verhältnissmässig grössere Entfernungen, über 6 mm hinaus, erstrecken. Ausserdem widerspricht unseren jetzigen Anschauungen die Erscheinung, dass durch Beimengung indifferenter Gasarten eine leichtere Verbindung hervorgebracht wird, da bei diesen doch die einzelnen Moleküle durch fremdartige von einander getrennt werden und dadurch eine schwierigere Verbindung entstehen müsste. — Welche Eigenschaften der Gasarten die leichtere und welche die schwierigere Verbindung bewirkt, ist bis jetzt nicht festzustellen gewesen.

Ferner beobachten wir, entgegen unseren bisherigen chemischen Kenntnissen, welche uns bei einem stärkeren Drucke eine leichtere Verbindbarkeit der Körper zeigen, z. B. bei leicht Sauerstoff abgebenden Salzen und Schwefel, ferner bei Schwamm und Luft im sog. pneumatischen Feuerzeuge etc., dass bei den oben angegebenen Untersuchungen bei grösserem Drucke eine schwierigere Verbindung von zwei Gasarten entsteht.

Der Verbrennungspunkt ist die Temperatur, bei der das Gleichgewicht in einem Gasgemenge gestört wird und chemische Verwandtschaft zur Geltung kommt. Findet eine Erniedrigung des Verbrennungspunktes statt, so treten Erscheinungen zu Tage, welche in gleicher Weise wie eine Temperaturerhöhung wirken, oder welche eine die Verbindung hemmende Ursache ganz oder theilweise hinwegräumen. Die Oberfläche wirkt hemmend ein auf die Entstehung chemischer Verbindung, in Folge dessen je weniger Oberfläche, desto leichtere Verbindung. Eine solche Einwirkung der Oberfläche auf Gasarten kann nicht einseitig sein, es ist deshalb der Schluss wohl berechtigt, dass sie Geltung haben muss bei der Ausdehnung der Gasarten durch die Wärme, bei der spec. Wärme derselben etc.: es wird sich dann aber weiter fragen, sind wir im Stande, diese Oberflächenwirkung sogut wie beim Verbrennungspunkte zu beobachten, oder wird sie sich unseren Beobachtungen entziehen? Diese und andere Fragen schliessen sich an obige Mittheilungen an, welche wohl einiger Untersuchungen werth sind. Es wird durch Lösung derselben möglich werden, einen neuen Einblick in die molecularen Verhältnisse der Gasarten zu gewinnen. (Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. z. Cassel 1878. 143.)

Ueber Resorcinfarbstoffe. Bericht von BINSCHEDLER und BUSCH gelegentlich ihrer Ausstellung in Paris. Zur Fabrication des Resorcins behandelt man 90 k rauchende Schwefelsäure von 80° B. mit 24 k gleich reinem Benzin in einer mit Cohobirapparat versehenen Destillirblase. Es bildet sich Benzolsulphosäure, später Benzoldisulphosäure. Die gebildete Säure giesst man in ca. 2 l Wasser, erhitzt zum Kochen und sättigt genau mit Kalkmilch bis zur Neutralität. Die filtrirte Lösung enthält die ganze Benzoldisulphosäure an Kalk gebunden. Durch Zusatz von kohlensaurem Natron erhält man das Natronsalz, filtrirt und verdampft zur Trockne. 60 k der trocknen Masse bringt man in 150 k kaustisches Natron, welches man in möglichst wenig Wasser in einem eisernen Kessel geschmolzen hat. Man erhitzt 8—9 Stunden unter Umrühren auf 270° C. Die Masse wird fest. Man lässt abkühlen und löst in 500 l kochenden Wassers, setzt der Lösung Salzsäure hinzu und erhitzt zum Kochen, so dass die gebildete schweflige Säure entweicht. Die Flüssigkeit setzt etwas Theer ab. Nach Erkalten und Filtriren bringt man in Extractionsapparate bestehend aus grossen mit Röhren versehenen kupfernen Cylindern von etwa 250 l Inhalt, füllt die Cylinder mit der zu extrahirenden Flüssigkeit und lässt langsam und unter Rühren einen Aetherstrom hindurchgehen, welcher sich mit Resorcin sättigt. Letzteres sammelt man in Retorten, in denen man den Aether destillirt, in dem Maasse, als er eintritt. So erschöpft man die Masse nach und nach vollständig. Das Resorcin bildet in den Retorten eine fast farblose Flüssigkeit und erstarrt zu einer Krystallmasse. Nach Verjagung des Aethers erhält man die Masse rein; sie enthält 94 p. c. reines Resorcin. Im Handel wird chemisch reine wasserfreie Phtalsäure zur Zeit mit 18 Francs per Kilo geliefert; man glaubt indessen mit dem Fortschritte der Fabrication auf 10 Frcs. per Kilo zu kommen. Das Fluoresceïn erhält man durch Schmelzen von 100 Thln. Resorcin mit 75 Thln. wasserfreier Phtalsäure bei einstündigem Erhitzen auf 210°. Man lässt erkalten und pulvert fein. Eine Reinigung ist nicht nöthig. Das *gelbliche in Wasser lösliche Eosin* ist das Natronsalz des Tetrabromfluoresceïns. In 10 l Alkohol löst man 1 k gepulvertes Fluoresceïn, lässt langsam 1 k 100 g Brom unter starkem Rühren dazu fliessen und fügt nochmals 1 k 100 g Brom hinzu. Das Tetrabromfluoresceïn fällt zu Boden, wird mit etwas Alkohol gewaschen, mit Natron gesättigt und krystallisirt. Auch kann man 5 k Fluoresceïn in 200 l kochenden Wassers lösen. Man löst 11 k Brom in kaustischem Natron, mischt beide Lösungen, setzt langsam Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, filtrirt, wäscht, löst in Wasser und dampft ein. — Der Verkaufspreis des gelblichen wasserlöslichen Eosins beträgt heute 35—50 Frcs. per Kilo. *Bläuliches wasserlösliches Eosin* ist das Natronsalz des Tetrajodfluoresceïns, entdeckt von KUSSMAUL 1876. Man nennt dasselbe auch *Erythrosin*. *Saffrosin*, wasserlöslich, ist das Natronsalz des gleichzeitig gebromten und nitrirten Fluoresceïns. Es kommt auch unter dem Namen *Lutécienne, Nopalin, Coccin*, gewöhnlich mit gelben Farbstoffen gemischt, in den Handel. In *Alkohol lösliches Eosin* stellt die Methyl- und Aethylderivate des Fluoresceïns dar, auch *Primrose* genannt. Die Vff. stellten ein neues Product des Resorcins dar, ein *Resorcinblau* von prachtvoller Doppelfarbigkeit. Eine Lösung davon fand sich in der Pariser Ausstellung. Das Blau giebt der Seide eine prachtvolle rothblaue Nüance von schöner Fluorescenz; bis jetzt ist man aber noch nicht dazu gelangt, die Schwierigkeiten der Fabrication im Grossen zu überwinden. (Reimann's Färberzeitung 9. 357.)

Verdunstung des Wassers aus dem Boden, von FRIEDR. HABERLANDT. Von drei verschiedenen Bodenarten, Ackererde, Sand und Moorerde, wurden Proben in je drei Glascylinder von 2,5 cm Höhe u. 3,5 cm Durchmesser gefüllt und diese mit verschiedenen Procentverhältnissen Wasser angefeuchtet, neben einem 10ten Gefässe mit reinem Wasser der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Mengen des verdunsteten Wassers nach 4 Stunden und nach 24 Stunden wurden durch Wägung bestimmt und die gewonnenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Diese lehrt, dass die Verdunstung mit dem Wassergehalte des Bodens wächst; sie wird ferner auch bei Ausschluss directer Besonnung durch höhere Luftwärme ausserordentlich gesteigert. Bemerkenswerth ist es, dass Sand und Ackererde selbst bei den geringeren Wasserzusätzen durch Verdunstung mehr verlieren, als die freie Wasserfläche selbst. Nur die Moorerde verhielt sich in mehreren Fällen anders. Ein Versuch am 30. Juni zeigte, dass die Verdunstung feuchter Bodenflächen sehr schnell abnimmt, wenn nicht für Wasserersatz gesorgt wird; in 24 Stunden wurde nur etwa das Doppelte von der in 4 Stunden verflüchtigten Wassermenge verdunstet. Dennoch waren die beobachteten Wasserverluste sehr bedeutend, besonders im Vergleiche mit der Transpiration der Pflanzen. Es ist mithin sehr erklärlich, dass oftmalige geringe Niederschläge den Pflanzen kaum zu Gute kommen, und nur ein einmaliger ausgiebigerer Regen, welcher in das Bereich der Wurzeln hinabdringt, weit mehr wirken kann, selbst wenn die gefallene Regenmenge geringer sein sollte als die Summe jener einzelnen geringen Niederschläge. Vergleichende Versuche über die Verdunstung beim Anfeuchten des Bodens mit Wasser und mit 1proc. Kochsalzlösung ergaben, dass im letzteren Falle die Verdunstung durchweg geringer war als in dem mit Wasser begossenen Boden. (C.-Bl. f. Agriculturchemie 7. 246; Naturf. 11. 416.)

Extraction silberhaltiger Fahlerze zu Baranca in Mexico. Fahlerz mit Zinkblende, Bleiglanz, Eisen- und Kupferkies, Quarz, Silber und Spur Gold wird unter Pochstempeln oder in BRÜCKNER's Kugeltrommel zerkleinert, mit 5—7 p. c. Kochsalz im Brückner'schen Rotirofen und Flammofen mit 4 Herden geröstet (in 24 Stunden in 1 Ofen 4 t Erz), mit kaltem Wasser (nicht heissem, damit sich möglichst wenig Chlorblei löst), Kupfer und Zink extrahirt, aus der Lösung das Kupfer

durch Eisen gefällt, aus dem Rückstande durch unterschwefligsaures Natron das Silber extrahirt nebst wenig Blei, ersteres durch Schwefelcalcium gefällt, der etwas Blei enthaltende Niederschlag geröstet in einem kleinen Flammofen und ein Rohmetall von 650—700 Taus. Feine erhalten, welche im mexicanischen Treibofen mit etwas Blei feingebrannt wird. (Min. and scient. Press 37; B.- u. Hüttenm. Ztg. 37. 375.)

Technische Notizen.

Fabrication des Celluloids. Zur Ergänzung der früheren Mittheilungen über diesen Stoff (S. 478) theilen wir nachfolgende von einem Amerikaner gegebenen Notizen mit. Das Celluloid wird bereitet, indem man das Pyroxylin in Campher, anstatt in Aether oder Alkohol löst. Um es für die Behandlung mit Campher vorzubereiten, wird Pyroxylin mit Wasser in denselben Maschinen, wie Papier-Rohstoffe, gemahlen. Nachdem man das Wasser hat möglichst ablaufen lassen, setzt man die Masse in einem durchlöcherten Gefässe sehr starkem Drucke aus, entwässert sie damit noch weiter und verwandelt sie in einen verhältnissmässig festen Körper, doch soll sie stets noch Feuchtigkeit genug behalten, um jede Entzündung bei der weiteren Verarbeitung zu verhindern. Mit dieser Masse muss der Campher gründlich vermischt werden, indem man beide in Wasser vermahlt, zerstösst oder walzt. Man verwendet etwa einen Gewichtstheil Campher auf zwei Gewichtstheile Pyroxylin, kann aber auch mit anderen Mengenverhältnissen gute Ergebnisse erzielen. Die in der Masse vorhandene Feuchtigkeit erstickt jede während der Vermischung oder später auftauchende Neigung des Camphers zur Entfaltung seiner auflösenden Eigenschaften. Mit dem Campher werden dem Stoffe auch Pigmente, Farben und andere Materialien zugesetzt, die erforderlich sind, um dem Fabrikate die gewünschten Eigenschaften zu verleihen.

Nachdem Campher und etwaige andere Stoffe gründlich mit dem Pyroxylin vermischt sind, wird die Masse stark gepresst, um alle noch vorhandenen wässerigen Bestandtheile daraus zu entfernen und sie dadurch nicht nur zu trocknen, sondern auch das Pyroxylin in noch innigere Berührung mit dem Campher zu bringen, damit letzterer auf alle Theile des Pyroxylins auflösend wirken kann. Die so getrocknete und gepresste Masse kommt dann in ein Gefäss von der Form, in welcher man das Celluloid zu erhalten wünscht. In der oberen Oeffnung dieses Gefässes sitzt ein Plungerkolben oder Stempel, welcher durch Einsetzen des Gefässes in eine hydraulische Presse auf die Masse herabgepresst wird und, während die Masse sich unter diesem Drucke befindet, wird sie durch Dampf oder in anderer Weise auf 65° bis 130° C., je nach der Menge des Gemisches, erhitzt. Die Masse wird unter solchem Drucke bei dieser Temperatur erhalten, bis der Campher jedes in der Masse befindliche Theilchen Pyroxylin gelöst hat. Die Hitze erhält dabei seine Lösungskraft, während er in Folge des Druckes in inniger Berührung mit dem Pyroxylin bleibt. Die Umwandlung geht rasch vor sich und ist beinahe in demselben Augenblicke vollendet, wo die Masse die höchste Temperatur erreicht hat. Das Ergebniss ist eine durchaus gleichmässige feste Masse, welche die Eigenschaften des Celluloids besitzt.

Künstliches Elfenbein aus Celluloid wird folgendermassen angefertigt: Man nehme dazu etwa 100 Gwthle. Elfenbeinstaub, 100 Thle. Pyroxylin und 50 Thle. Campher. Das Pyroxylin wird nass gemahlen und nachträglich wieder beinahe ganz entwässert, so dass es nur feucht genug bleibt, um sich nicht zu entzünden. Nachdem es in dem angegebenen Verhältnisse mit Elfenbeinstaub und Campher gemischt ist, wird der Masse durch Pressen zwischen aufsaugenden Kissen alle ihre Feuchtigkeit entzogen. Dann setzt man ihr 50 Theile Salpeteräther (nitric ether) zu und belässt sie mehrere Stunden lang in einem geschlossenen Gefässe, bis der Salpeteräther gleichmässig durch die Masse vertheilt ist. In einem geheizten Cylinder wird sie jetzt unter grossem Drucke, wie vorher beschrieben, verdichtet und zwischen geheizten Walzen ausgewalzt. Das so erhaltene Fabrikat sieht aus wie wirkliches Elfenbein, es ist frei von Strichen oder Flecken, wird von Feuchtigkeit nicht angegriffen und lässt sich durch Erhitzen unter Druck in beliebige Formen pressen.

Celluloid, wie es aus der Presse kommt, hat etwa die Dichte von Sohlleder, erhärtet aber an der Luft in Folge schwacher Verdunstung von Campher. In dem fertigen Fabrikate befindet sich noch viel Campher, und hierin besteht ein wesentlicher Vorzug der Verwendung von Campher an Stelle von Aether, Alkohol oder anderer flüssiger oder flüchtiger Lösungsmittel. Alle solche Lösungsmittel werden vollständig aus der Masse verjagt, während von dem Campher genug dauernd darin bleibt, um wieder und wieder als Lösungsmittel zu dienen und dem Celluloid die Eigenschaft zu verleihen, sich bei hoher Temperatur in beliebige Formen umgestalten zu lassen, ohne dass man dazu Lösungsmittel irgend welcher Art benutzen müsste.

Nach einem verbesserten Verfahren bereitet man eine schwache Lösung von Campher in Alkohol, etwa 1 Gwthl. Campher auf 8 Thle. Alkohol, die Pyroxylin bei gewöhnlicher Temperatur nicht löst, wohl aber bei erhöhter Temperatur. Man mahlt das Pyroxylin zu Zeug, mischt solche Farbstoffe hinein, wie das Fabrikat sie erfordert, und entfernt alle wässerige Flüssigkeit daraus. Dann giebt man das Lösungsmittel im Verhältnisse von etwa 1 Thl. auf 2 Thle. Pyroxylin zu, rührt gut

um und belässt die Masse in einem geschlossenen Gefässe, bis sich das Lösungsmittel durch alle ihre Theile gezogen hat. Da die Flüssigkeit keine lösende Wirkung dabei übt, so stösst ihr Eindringen auf kein Hinderniss. Die Masse wird dann, wie vorher beschrieben, unter Druck erhitzt. (Ind.-Bl. 15. 382.)

Behandlung gewisser Phosphate, um die Thonerde daraus abzuscheiden, von Ch. Humfrey. (E. P. 3323. 31. Aug. 1877; Ber. Chem. Ges. 11. 1467.)

Anwendung des Gaswassers zur Fabrication von Kaliumcarbonat u. anderen Salzen, von R. W. Wallace und C. Fr. Claus. (E. P.) Wenn Ammoniaksalze aus Gasflüssigkeit dargestellt werden, so wird diese einer Dampfdestillation unterworfen. Da die ammoniakalischen Dämpfe nicht allein Ammoniak, sondern auch Ammoniakcarbonat und -sulphid enthalten, so werden bei ihrer Absorption durch Säuren Kohlensäure und Schwefelwasserstoff frei, Gase, die bisher sehr lästig waren. Die Vff. machen dieselben nun in folgendem Fabricationsverfahren nutzbar. Durch Lösungen von Schwefelkalium oder -natrium, die aus den Sulphaten oder durch Zersetzung mit Bariumsulphid erhalten sind, werden die Gase in Thürmen hindurchgeleitet. Die Sulphide werden in Carbonate verwandelt und man erhält fast reines Schwefelwasserstoffgas, welches zu schwefliger Säure verbrannt wird. Die Carbonatlösung wird eingedampft; die schweflige Säure zur Fabrication von Schwefelsäure oder durch Einleiten in Schwefelammonium zur Darstellung von Ammoniumhyposulphit benutzt. Nach einem anderen Verfahren lassen die Verff. die ammoniakalischen Dämpfe, bevor sie zur Sättigung von Säure dienen, durch Schwefelkaliumlösung gehen. Durch Zersetzung mit dem Ammoniumcarbonat entsteht Kaliumcarbonat und Schwefelammonium, welches gasförmig aus der heissen Flüssigkeit entweicht und mit zu dem Säuresaturator geht. Der so erhaltene Schwefelwasserstoff wird wie oben verwerthet. Eine dritte Methode besteht darin, dass die alkalischen Sulphide mit der rohen Gasflüssigkeit vermischt werden. Hierbei bleibt das Kaliumcarbonat in der rückständigen Flüssigkeit, aber verunreinigt mit Kaliumsulphocyanat. Die Vff. beanspruchen ferner noch die Anwendung des so erhaltenen Schwefelwasserstoffes zur Reinigung der Säuren von Arsen, sowie zur Fällung von Kupfer, Silber und Blei aus ihren Lösungen. Endlich beanspruchen sie für die Reduction der Alkalisulphate mittels Kohle die Construction von Oefen aus Bauxit. (Ber. Chem. Ges. 11. 1386.)

Darstellung von Kohlensäure unter beliebiger Spannung, von H. Beins. Natriumdicarbonat entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure, auch wenn diese unter starkem Drucke steht. Auf die Weise stellt der Erfinder flüssige Kohlensäure dar, die er, „Carboleum" nennt und für verschiedene Zwecke, auch als motorische Kraft anzuwenden empfiehlt. Zur Darstellung benutzt er eine Eisenretorte, die aus zwei concentrischen Röhren besteht. In den durch diese beiden Röhren gebildeten ringförmigen Raum kommt das Dicarbonat, in das Innere der centralen Röhre ein Glüheisen, dessen Wärme die Kohlensäure aus dem Salze entwickelt. Diese kommt in einen mit Manometer versehenen Gasbehälter, nachdem das vorhandene Wasser unterwegs condensirt worden ist. Der Druck soll bis zur Verflüssigung der Kohlensäure steigen. (Ber. Chem. Ges. 11. 1702.)

Ueber die goldführenden Sande des Amurbassins, von Mikailoff. Die ersten goldführenden Sande wurden an der sibirischen Küste durch den Bergingenieur N. Anosoff entdeckt, welcher den militärischen Expeditionen 1854 bis 1866 folgte. Die erste bekannte Goldgrube liegt an den Ufern des Oldojabaches, an den Abhängen des Salkonaberges, 70 Werst von den Ufern des Amurflusses; sie ist wenig bedeutend. Erst 1866 begann man mehrere Gruben zu entdecken. Die Gesellschaft des Ober-Amur besitzt 1400 Arbeiter und eine Masse von 300 Millionen kg Goldsand, der auf 100 Pud (1,630 kg) 2—3 Zolotnik (8—12 g) Gold mit 96 p. c. Gehalt liefert. Die Lage der Gesellschaft des Mittel-Amurs ist weit weniger glänzend; 1875 lieferte der Sand mit $1^{80}/_{96}$ Zolotnik in 100 Pud keine guten Resultate, und 1876 entschloss man sich zum Waschen von mehreren Massen, die bis $2^1/_2$ Zolotnik auf 100 Pud geben können. Die Olga läuft in einer Breite von 85 m in einem blosgelegten Bette von Goldsand, der $3^1/_2$ Zolotnik in 100 Pud enthält. Man beabsichtigte das Flussbett zu verlegen und, wenn dieses Project fehlschlägt, die Arbeiten dem Agdabache entlang, der in die Olga mündet, zu beginnen. Hier findet man eine 85 m breite und 1,24 m starke Lagerstätte, die nicht über $2^1/_2$ m tief liegt. Von Blagoveschensk bis zu den Niederlagen Nabokoffs besteht auf der Zea und Selondja eine regelmässige, 480 km lange Dampfverbindung. Ausserdem hat man über 250 Werst lange Winterwege gebahnt. Anosoff glaubt, dass man im Amurbassin vorzüglich an der Grenze zwischen dem Schiefer und Granit nach Gold suchen muss. Danach kommt es, um Erfolg zu haben, besonders darauf an, nur an solchen Punkten zu beginnen, wo diese Berührungsgrenze von dem Rücken irgend einer Bergkette getroffen wird, der sie erhebt u. die goldführenden Sande fast an die Bodenoberfläche bringt. (Rev. univ. 1877. 296; B.- u. Hüttenm. Ztg. 37. 381.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Gieseeke & Devrient** in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Neunter Jahrgang. 1878.

I. Sach-Register.

Abdampfofen (Schneider u. Menzel) 208.
Absorption des Lichtes (Lommel) 241.
Absorptionsstreifen, Veränderlichkeit der Lage ders. (Claes) 370.
Absorptionsspectren, Verschiedenheit ders. bei dems. Stoffe (Vogel) 481. 641. 690. (Moser) 673. — Aenderung ders. bei Farbstoffen in versch. Lösungsmitteln (v. Lepel) 579.
Acetanilid, Einwirk. von Bernsteinsäurechlorid (Hübner) 130. — Einwirk. von Chlorschwefel (Schmidt) 597.
Acetate, saure (Villiers) 130.
Acetessigäther, Einwirkung von Sulphurylchlorid (Allihn) 371. — Einw. v. Ammoniak (Precht) 595.
Acetessigester, Spalt. dess. durch Basen (Wislicenus) 195. — einfach u. zweifach substituirte (Conrad u. Limpach) 532.
Acetferulasäure (Tiemann u. Nagai) 389.
Aceton, Einw. von Fluorbor (Landolph) 563.
Acetopentylsäure (Hardtmuth) 516.
Acetophenon, Derivate (Hunnius) 70. (Engler) 488. — Reduction (Buchka) 709.
Acetophenoncarbonsäure, Bromirung derselben (Gabriel u. Michael) 534.
Acetylamidophenole, Darstellung (Morse) 213.
Acetylchloralkoholat, Verh. geg. Cyankalium u. alkohol. Kali (Busch) 306.
Acetylcyamid (Mertens) 277.
Acetylen, Verh. geg. conc. Schwefelsäure (Zeisel) 338.
Acetylenharnstoff (Böttinger) 38. 787.
Acetylhydrinsäure (Suida) 374.
Achrodextrin (Musculus u. Gruber) 563.
Acidimetrie (Houzeau) 72. (Borntträger) 822.
Ackererde, Absorptionsvermögen derselben (van Bemmelen) 6. 134. — Einw. v. Gypslösungen auf dies. (Kalmann u. Böcker) 488.
Add-Add, ein abyssinisches Heilmittel (Dragendorff) 232.
Aepfelsäure, Darst. aus Fumarsäure (Linnemann u. Loydl) 484. — Umwandlg. in Fumarsäure (Jungfleisch) 677.
Aërobie (Gunning) 230.
Aeschynit, Zusammensetzung (Rammelsberg) 135.
Aethan, Halogensubstitutionsproducte desselben (Staedel) 753.
Aethane, Regelmässigkeiten in d. Siedepunkten ders. (Staedel) 434.
Aethenylisodiphenylamidin (Bernthsen) 456.
Aether, Hydrat dess. (Tanret) 388. — einfache und gemischte, Umwandlg. in Alkohole (Eltekoff) 19.
Aetherification, Grenzen ders. (Berthelot) 641. — Rolle d. Hülfssäuren bei ders. (Berthelot) 443.
Aethoxacetsäureäthylester, Einw. von Natrium (Conrad) 179.
Aethoxacetyläthoxacetsäureester (Conrad) 179.
Aethoxyacetonitril (Norton u. Tscherniak) 612. 691.
Aethylacetsuccinsäureester (Huggenberg) 533.
Aethylalkohol, Vork. im Steinkohlentheer (Witt) 415. — Zersetzung durch Chlorsink (Greene) 469.
Aethylbenzoat, Destillation dess. (Naumann) 69.
Aethylbenzoësäure (Gabriel u. Michael) 149.
Aethylbenzylacetessigester (Conrad) 547.
Aethylbromid, Destillation dess. (Naumann) 69. — Einw. von Chlor (Lescoeur) 580.
Aethylen, Oxydat. dess. (Berthelot) 385. (Zeidler) 676. — Darstell. (Erlenmeyer) 562. — Einw. von Fluorbor (Landolph) 294. — Halogensubstitutionsproducte dess. (Staedel) 753.
Aethylenalkohol, Einwirkung von Sulphurylchlorid (Reinhard) 581.
Aethylenbildung (Eltekoff) 18.
Aethylenmilchsäure (Erlenmeyer) 371.
Aethylenmonoborat (Councler) 563.
Aethylenoxyd, Polymerisation dess. (Wurtz) 468.
Aethylidendisulphosäure (Guareschi) 690.
Aethylidenimidsilbernitrat (Liebermann u. Goldschmidt) 131. (Goldschmidt) 595.
Aethylmercaptan, Einw. der Diazoverbindungen (Schmitt u. Mittentzwey) 754.
Aethyloxybuttersäure, normale (Duvillier) 131.
Aethyloxyd, neue Bildungsweise (Greene) 469.
Aethyloxyvaleriansäure (Duvillier) 131.
Aethylsalpetrige Säure (Chancel) 532.

Aethylschwefelsäurechlorid, Verh. geg. Anilin u. Anilide (Wenghöffer) 264.
Aethylsuccinsäure (Huggenberg) 533.
Aethyltoluol, Oxydat. dess. (Morse u. Remsen) 213.
Aetzalkalien, Darstell. (Löwig u. Goldschmieden) 288.
Aetznatron, Anziehungskraft dess. geg. Wasser (Müller-Erzbach) 289.
Aetzwasser für verschied. Metalle (Herrburger) 480.
Akroleïn, Synthese aus Dijodaceton (Linnemann u. Völker) 486.
Akrylsaures Natron, Verh. geg. alkalische Basen (Erlenmeyer) 388.
Akustische Abstossung (Dvorak) 337.
Alaun, Fabrication (Spence) 464. 479.
Alanin, therm. Untersuchung (Louguinine) 569.
Albumin (Henninger) 551.
Alcarazzathon 95.
Aldehydine, eine neue Classe der Basen (Ladenburg) 373. 645. 709. (Ladenburg und Rügheimer) 725.
Aldehydodiacetonamin (Heintz) 263.
Aldehydooxybenzoësäure, Reduction ders. (Reimer) 436.
Aldehydooxyisophtalsäuren (Reimer) 436.
Aldol, Einw. von Wärme (Wurtz) 629.
Alizarin, Halogenderivate (Diehl) 197. — Nitroderivate dess. (Grawitz) 565. — künstliches, Unterscheidung vom Krappextract (Goppelsröder) 523.
Alizarinblau (Graebe) 860. 710.
Alizarincarbonsäure (Hammerschlag) 180.
Alizarinfarbstoffe, Darstellung (Johnson) 64. — Absorptionsspectra ders. (Vogel) 641.
Alkalimetrie, neuer Indicator (v. Miller) 343.
Alkaloid, neues (Wood) 7. — das der Granatrinde (Tanret) 503.
Alkaloide, Sublimation ders. (Blyth) 457.
Alkaloide, die der Chinarinden (Hesse) 133. — die von Aconitum ferox (Wright u. Luff) 215. 535. — die des Aconits (Wright u. Luff) 633. — die des Sabadillsamens (Hesse) 548. — die der Calabarbohne (Poehl) 597. — die von Veratrum (Wright und Luff) 633. — bromwasserstoffsaure (Bullock) 591.
Alkohol, Nachweis in ätherischen Oelen 208. — Bestimm. in Bier u. Wein (Wittstein) 807.
Alkohole, isomere, Constitution (Hermann) 579. — Einw. von Sulphocyansäure (Blankenhorn) 228. — Einw. von wasserfreier Oxalsäure auf dies. (Cahours u. Demarçay) 404. — Einwirk. von schwefliger Säure (Pagliani) 595.
Alkoholgährung, intracellulare der Gewächse (Müntz) 582.
Alkoholhefe, Ursprung (Trécul; Pasteur) 134.
Alkylene, Bildg. aus Alkyljodüren (Eltekoff) 291.
Allantoin, Vork. im Hundeharn (Salkowski) 357.
Allophansäureäther (Wilm) 563.
Allotropie, metallische (Schützenberger) 531.
Allylaceton, Derivate (Crow) 388.
Allylbromid, Darstellung (Groscheintz) 639.
Allylketon, Derivate (Crow) 148.
Aluminium, Bestimm. in Stahl u. Eisen (Blair) 23. — Oxydat. (Jehn) 380. (Henze) 380. — Das auf d. Pariser Ausstellg. 1878 (Winkler) 808.
Aluminiumhydrat, Entwässerung nach der Zeitmethode (Ramsay) 2.
Aluminiumsulphat, Fabrication (Croll) 671.
Ameisensäure, Darstell. (Merz u. Tibiricá) 116.
Ameisensaures Kupferoxyd, als Reagens auf Traubenzucker (Müller) 250.
Amidine (Wallach u. Gossmann) 436. — Die einbasischer organischer Säuren (Bernthsen u. Trompetter) 787.
Amidoalizarin (Perkin) 341.
Amidobenzoësäuren (Widnmann) 660.
Amidobrenzkatechin (Benedikt) 263.
Amidocapronsäureanhydrid (Destrem) 248.
Amidophenylglycerinsäure (Morgan) 164.
Amidosulphonsäure (Berglund) 530.
Amidotrimethylbutilactinsäure (Heintz) 629.
Amidotrimethyloxybuttersäure (Heintz) 629.
Aminbasen, Verbindungen ders. mit Ferrocyanwasserstoffsäure (Fischer) 148.
Amine, Einw. auf gechlorte Chinone (Neuhöffer u. Schultz) 4. — Aldehydderivate (Schiff) 456. 709. — aromatische, Einwirkung von Chlorjod (Michael u. Norton) 196.
Ammelid, Bildg. aus Cyanamid (Cech u. Dehmel) 239.
Ammoniak, Bestimm. mit unterbromigsaurem Natron (Hönig) 440. — Bestimmung in Pflanzensäften u. Pflanzenextracten (Schultze) 600. Umwandlg. dess. in Harnsäure im Organismus des Huhnes (Schröder) 695. — käufliches, Verunreinigungen dess. (Donath) 696.
Ammoniakgummiharz, Zersetzung dess. durch schmelzendes Kalihydrat (Goldschmiedt) 256. 725.
Ammoniaksalze in den Meeren (Dieulafait) 663.
Ammoniaksodaprocess (Schmidt) 790.
Ammoniakwasser, Verarbeitung auf ammoniakalische Producte (Grüneberg) 192.
Ammonimetrie (Houzeau) 167.
Ammoniumeisensulphat, Verwendg. zum Verstählen von zum Kunstdrucke bestimmten Kupferplatten (Böttger) 687.
Ammoniumnitrat, Anwendg. zur Erzeugung tiefer und hoher Temperaturgrade (Böttger) 560. — Bildung (Zöller u. Grete) 147.
Ammoniumsalze, Einw. von unterbromigsauren Alkalien (Foster) 629.
Ammoniumsilberjodid (Lea) 467.
Ammoniumtrijodid (Johnson) 627. 690.
Amygdalin, Elektrolyse (Coppola) 615.
Amylalkohol (Le Bel) 276. 643.
Amylalkohole (Wischnegradsky) 194. — isomere, Trennung ders. (Etard) 173.
Amylene, Constitution des aus Gährungsamylalkohol (Eltekoff) 18. — Darstellung (Etard) 243. (Flawitzky) 515. — Isomerie derselben (Wischnegradsky) 194. 403.
Amylenglykol, Oxydationsproducte (Flavitsky) 405.
Amylidenaminsilbernitrat (Mixter) 307.
Amyloid, Fäulniss dess. (Weyl) 198.
Amyrin (Hesse) 548.
Anaërobie (Gunning) 280.
Anaërobiose d. Mikroorganismen (Gunning) 615.
Anemometer (Recknagel) 481. — für Laboratoriumsgebrauch (Hurter) 626.

Aneroidbarometer mit Spiegelablesung (Röntgen) 545.
Anethol (Perkin) 86. 180. — Einw. v. Fluorbor (Landolph) 249.
Angelicasäuren verschiedenen Ursprungs (v. Miller) 690.
Anhydrobenzamidotoluylsäure (Stoddard) 229.
Anhydrotolylketamin (Stoddard) 229.
Anilin, Fabrication (Häussermann) 521. — Einw. von Kalium (Caventou u. Girard) 389. — Einw. der Bleikammerkrystalle auf dasselbe (Pabst u. Girard) 582. — Einw. von Halogenschwefelverbindungen (Schmidt) 597. — Einw. von Thionylchlorid (Böttinger) 679. — Verbindung mit Kobaltchlorür (Lippmann und Vortmann) 547. — Verbindung mit Nickel- und Kobaltchlorür (Lippmann u. Vortmann) 680.
Anilinchlorhydrat, Einw. von Azobenzid (Girard und Caventou) 693.
Anilinfarben, grüne, Absorptionsspectra ders. (Vogel) 641.
Anilinroth, Rolle des Metatoluidins bei der Entstehung dess. (Nölting u. Reverdin) 698.
Anilinschwarz (Nietzki) 565. — nicht nachgrünendes (Grawitz) 568.
Aniluvitoninsäure (Böttinger) 374.
Anisol, Derivate (Perkin) 339. 534.
Anthracen, Derivate (Diehl) 197. — Destillation dess. (Cabot) 368. — Einw. von α-Dinitrochlorbenzol (Willgerodt) 378.
Anthracendisulphosäure (Liebermann u. Boeck) 710.
Anthracenhydrür (Friedel u. Crafts) 151.
Anthrachinon, Nachweis (Schützenberger) 167. — Derivate (v. Perger) 756.
Anthrachinoncarbonsäure (Hammerschlag) 180.
Anthraflavon (Rosenstiehl) 133. 490. (Schunck und Roemer) 508.
Anthrapurpuramid (Perkin) 341.
Anthrapurpurin, Einw. von Ammoniak (Perkin) 341. 503.
Anthrarufin (Schunck u. Roemer) 597. — Synthese (Liebermann) 710.
Anthraflavinsäure (Schunck u. Roemer) 503.
Anthraxanthinsäure (Rosenstiehl) 490.
Antimon, Atomgewicht (Cooke) 162. (Schneider) 708. — Bestimmung (Becker) 600. — elektrolytische Bestimmung (Parodi und Mascazzini) 663. — Haloidverbindungen dess. (Cooke) 243. — Trennung vom Arsen (Bunsen) 618.
Apopseudaconin (Wright u. Luff) 215.
Apparat zur Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte (Anschütz u. Schultz) 35. — zur Bestimmung der Kohlensäure (v. Miller) 41. — zur Dichtebestimmung v. Mineralien (Pisani) 225. — zu spectroskop. Beobachtungen (Vogel) 335.
Aqua Florum Aurantii (Hoffmann) 408.
Aräometer, Baumé'sches (Berthelot, Coulier und d'Almeida) 93.
Arsen, volumetr. Bestimm. (Millot u. Maquenne) 536. — Trennung vom Antimon (Bunsen) 618.
Arsenide, metallische, Darstellung (Descamps) . 433.
Arsenige Säure, Magnesia als Gegengift gegen dies. (de Clermont u. Frommel) 663.
Arsenrückstände, die der Anilinfarbenfabriken, Unschädlichmachung ders. (Martius) 10.
Arsenwasserstoff, therm. Bildung (Ogier) 618.
Asparagin, Verh. im Organismus (v. Longo) 183.
Ataconit, künstl. Darstellung (Burghardt) 535.
Athmung, Einw. ders. auf den Kreislauf (Zuntz) 648.
Atome, relatives Volumen ders. (Wächter) 529. 649. 667.
Atomgewichte, Beziehungen zwischen den der Elemente (Wächter) 177.
Atropin (Pöhl) 107.
Aurin (Erhart) 88. (E. u. O. Fischer) 324. (Dale u. Schorlemmer) 421. 708. — Synthese dess. aus Dioxybenzophenon (Caro u. Graebe) 645.
Avogadro'sches Gesetz (Wurtz) 427.
Azobenzoësäure, α- (Griess) 39. — o- (Claus u. Mallmann) 436.
Azobenzol (Anschütz u. Schultz) 20. — Darstell. aus Anilin (Schmitt) 755.
Azobenzolacetessigsäure (Zublin) 677.
Azobenzolsulphonsäuren (Claus u. Moser) 436.
Azophenetole (Schmitt u. Möhlau) 755.
Azophenole (Weselsky u. Benedikt) 293.
Azophenylāthyl (Ehrhardt u. Fischer) 373.
Azophtalsäure (Claus u. May) 436.
Azoverbindungen (Limpricht) 546. — Einw. von α-Dinitrochlorbenzol (Willgerodt) 378.
Azoxyphenetole (Schmitt u. Möhlau) 755.
Azoverdindungen (Limpricht) 546.
Azulin (Erhart) 88.
Azurin (Ladenburg) 378.
Bacterien, Ernährungsverhältnisse (Buchholtz) 22.
Baldrianöl (Bruylants) 324. 503.
Barcenit, ein neues Antimoniat (Mallet) 805. — Analyse dess. (Santos) 805.
Barium, Flüchtigkeit desselben (Mallet) 147. — chlorsaures, Reduction (Tommasi) 260.
Bariumdithionat (Baker) 17.
Bariumsuperoxydhydrat, freiwillige Zersetzung dess. (Berthelot) 641.
Barometer, neues (Müller) 545.
Baryt, krystallisirter (Brügelmann) 95. 515.
Barytsalze, Darstellung (Wallace u. Claus) 112.
Base, neue organische, in thier. Organismen (Schreiner) 728.
Baumwolle, Erkennung in leinenen Geweben (Böttger) 317.
Benzaldehyd, Einw. von Fluorbor (Landolph) 293.
Benzaldehyde, substituirte (Jackson u. White) 547.
Benzaldiacetonamin (Heintz) 645.
Benzdioxyanthrachinon, m- (Schunck u. Roemer) 503.
Benzenylisodiphenylamidin (Bernthsen) 456.
Benzerythren (Schultz) 179.
Benzin, Wirkung dess. auf das Pflanzenleben (Nobbe u. Hänlein) 504.
Benzine, amerikanische (Häusermann) 344.
Benzoëgaze (Bruns) 687.
Benzoësäure, Siedepunkt (Anschütz) 38. — Verhalten im Organismus der Vögel (Jaffé) 38. —

Löslichk. in Aether u. Alkohol (Bourgoin) 243. — Löslichkeit in Wasser (Ost) 421. — Löslichkeit (Bourgoin) 632. — Vork. in der Wollwäsche, (Taylor) 351. — Synthese (Friedel u. Crafts) 516. — therm. Untersuch. einiger Substitutionsproducte ders. (Louguinine) 569. — Derivate (Gries) 756.
Benzol, therm. Bildung (Berthelot) 42. — Vork. im Leuchtgase (Berthelot) 55. — Einw. von feuchter Luft bei Gegenw. v. Chloraluminium (Friedel u. Crafts) 149. — Einw. von Chlorcyan bei Gegenw. v. Chloraluminium (Friedel und Crafts) 149. — Einw. von Phtalylchlorid bei Gegenw. von Chloraluminium (Friedel u. Crafts) 164. — Leuchtkraft dess. (Frankland u. Thorne) 168. 424. — Hydrogenisation dess. (Berthelot) 282. — Einw. von Aethylchlorid bei Gegenw. von Chloraluminium (Albright, Morgan u. Woolworth) 371. — Directe Verbindung mit Sauerstoff u. Schwefel (Friedel u. Crafts) 372. — Fixation von Kohlensäure, schwefliger Säure und Phtalsäureanhydrid (Friedel u. Crafts) 516. — Chlorderivate dess. Beilstein u. Kurbatow) 564. — Einw. einbasischer Anhydride auf dass. bei Gegenw. von Chloraluminium (Friedel u. Crafts) 595. — Einw. von Chlorschwefel (Schmidt) 597. — Constitution (Fittica) 644. — Einw. von Thionylchlorid (Böttinger) 678. — Darstellg. aus Braunkohlentheeröl (Salzmann u. Wichelhaus) 697. — Verh. im Thierkörper (Christiani) 758.
Benzolderivate, Constitution (Wroblewsky) 546.
Benzoldisulphoxyd, Bildung und Constitution (Pauly u. Otto) 131.
Benzolschweflige Säure, Synthese (Friedel und Crafts) 516.
Benzolsulphinsäure, Einw. von salpetriger Säure (Koenigs) 388. 708.
Benzolsulphonsäure, Einw. schmelzender Alkalien (Degener) 631.
Benzonitril (Wöhler) 647. — Einw. rauchender Schwefelsäure (Pinner u. Klein) 436.
Benzophenon, Nitroproducte dess. (Prätorius) 5. schwefelhalt. Abkömmlinge dess. (Engler) 488.
Benzoylamidocapronsäureanhydrid (Destrem) 248.
Benzoylornithin (Jaffé) 293.
Benzoylphenol (Doebner u. Stackmann) 50.
Benzoylphenolbenzoat (Doebner u. Stackmann) 50.
Benzpinakolin (Thörner u. Zincke) 179. 679.
Benzylacetsuccinsäureester (Conrad) 547.
Benzylidenphenylendiketon (Gabriel u. Michael) 535.
Benzylidenphtalyl, Derivate (Gabriel u. Michael) 535. 756.
Benzylkresol (Paterno u. Mazzara) 645.
Berberin (Weidel) 548.
Bergbau, der Algeriens (Tappe) 42.
Bergkrystall, Verwendung zur Anfertigung von Maassen u. Gewichten (Buff) 545.
Bergwerksbetrieb Oesterreichs im J. 1877. 720.
Berieselung (Falk) 231.
Bernsteinsäure, Verh. im Organismus (v. Longo) 183. — Löslichk. in Aether u. Alkohol (Bourgoin) 243.
Beryllium, spec. Wärme (Nilson u. Petterasson) 274. — Atomgewicht (Meyer) 370 (Brauner) 467. (Nilson u. Pettersson) 467. — Nachweis (Rössler) 600. — Darst., spec. Gewicht etc. (Nilson u. Pettersson) 610.
Bessemerprocess (Müller) 360.
Betulin (Franchimont) 180. (Paterno u. Spica) 180.
Bienenwachs, krystallinische Structur desselben (Böttger) 573.
Bier, Prüfung auf Herbstzeitlose (Dragendorff) 87. — Prüfung (Reichardt) 119. — Prüfung auf Glycerin u. Hopfenharz (Griessmayer) 235. — Säuren dess. (Griessmayer) 254. — Verfälschung durch schweflige Säure (Pabst) 316. — Verfälschung dess. (Sell) 327. (Lintner) 327. — Verfälschung u. Prüfung (Schmidt) 472. — Berechnung des Extractgehaltes u. der Schüttung (Griessmayer; Schultze) 698. — Salzgehalt des englischen (Griessmayer) 699. — Gährung dess. (Müller) 634. — Apparate zum Pasteurisiren desselb. (Leyser, Ross und Portner) 718. — Prüfung auf Gyps (Wilson) 742.
Bimsstein auf der Insel Mylos (Landerer) 272.
Bitumen, trockne Destillation ders. (Young) 416.
Bixin (Etti) 249. 725.
Blätter, physikalische Functionen ders. (Boussingault) 458. — chem. Zusammensetzung u. Functionen ders. (Corenwinder) 294. 598. — Verdunstung in einer kohlensäurehalt. Atmosphäre (Deherain) 772.
Blausäure, Einwirk. von Salzsäure und Alkohol (Pinner u. Klein) 690. — Nachweis (Böttger) 67. — Reactionen ders. (Link u. Moeckel) 807.
Blei, neues Oxydationsproduct dess. (Debray) 261. — Production in Norwegen (Weltz) 360. Bestimmung (Riche) 584. — Nachweis in basisch salpetersaurem Wismuth (Riche) 600. (Chapuis u. Linossier) 664. (Carnot) 665. — elektrolytische Bestimmung (Parodi und Mascazzini) 663. — Bestimm. dess. als Jodat (Cameron) 696. — chlors., Reduction (Tommasi) 260.
Bleichen von Thierfasern (Kallab) 272. — animalischer Gespinnstfasern (Kallab) 602. — vegetabilischer Faserstoffe (Beyrich) 815.
Bleichverfahren für Papierfabriken (Erfurt) 718.
Bleichlorid, spec. Gewicht (Roscoe) 594.
Bleidithionat (Baker) 17.
Bleiweiss, Fabrication (Martin) 16.
Blut, das der Pfortader u. d. Lebervenen (Drosdoff) 183. — Zersetzung dess. durch Bacillus subtilis (Kaufmann) 294.
Blutfarbstoff, Eigenschaften dess. (Hoppe-Seyler) 181. 681.
Blutkrystalle, Darstellung (Gscheidlen) 576.
Blutlaugensalze, Ermittelung des Ferrocyankaliumgehaltes (Gawalovski) 759.
Blutserum, Kohlensäure absorbirende Bestandtheile dess. (Setschenoff) 294.
Boden, Vertheilung der Salze in dems. (Pellet) 488. — Absorptionsvermögen dess. für Basen (Armsby) 519. — Constanz u. Veränderlichkeit in der Zusammensetzung dess. (Orth) 822.

— Zur Kenntniss dess. (Fesca) 821. — Bonitirung dess. (Orth) 821.
Bor, Verbindungen dess. (Councler) 563.
Borax, Gewinnung in Amerika (Durand) 447.
Borneocampher (Kachler) 324. 710.
Borneol, Isomere und Derivate (de Montgolfier) 597.
Boroxytrichlorid (Councler) 563.
Borsäure (Dieulafait) 41. — Eigenschaften (Ditte) 66. 178. — Bestimmung (Bidaud) 250. — Flammenreaction ders. (Gilm) 418. — Auftreten ders. in den toskanischen Maremmen (Bechi) 695. — Vork. in salzigen Seen etc. (Durrwell) 583.
Brauerei, Rundschau auf dem Gebiete derselben (Griessmayer) 266. 634. 697.
Braunkohlen, Heizwerth ders. (Gerland) 31.
Braunkohlentheer, Zersetzg. dess. durch Ueberhitzen (Letny) 634. 697.
Braunkohlentheeröl, Zersetzg. in der Glühhitze (Liebermann und Burg) 442. (Salzmann und Wichelhaus) 442.
Braunstein, Analyse (Perrey) 15. — Regeneration dess. (Weldon) 568. — Bunsen'sche Methode zur Bestimm. dess. (Morawski u. Stingl) 759.
Brenzschleimsäure, Einw. von Brom (Tönnies) 562.
Brenztraubensäure, Einw. von Fünffach-Schwefelphosphor (Böttinger) 643. — Synthese (Claisen u. Shadwell) 705.
Brenzweinsäure, Verh. geg. Brom (Bourgoin) 49. — Synthese (Kressner) 515. — Einwirk. von Fünffach-Schwefelphosphor (Böttinger) 643.
Brochantit, künstl. Darstellung (Meunier) 311.
Brom, Gebrauch dess. bei der Gasanalyse (Berthelot) 8. — Darst. beim Ammoniaksodaprocess (Pelatan) 200. — Extraction dess. aus dem Kelp (Galloway) 696. — Fabrication (Frank) 790.
Bromal, Darstellung (Guyot) 591.
Bromalide (Wallach u. Reincke) 116.
Bromamidoanisole (Städel u. Damm) 771.
Bromdinitrocymol (v. Gerichten) 564.
Bromirung durch aluminiumbromidhaltiges Brom (Gustavson) 614.
Bromisobuttersäureäthylester, Einwirk. von fein vertheiltem Silber (Hell) 495.
Bromkohlenwasserstoffe, Oxydation ders. (Demole u. Dürr) 643.
Brommaleïnsäureanhydrid, Verh. geg. rauchende Bromwasserstoffsäure (Anschütz) 38.
Brommethylenphenylendiketon (Gabriel und Michael) 534.
Brommethylenphtalyl (Gabriel u. Michael) 534.
Bromnaphtalinsäure (Diehl u. Merz) 547.
Bromnitroanisole (Staedel u. Damm) 771.
Bromoform, Einw. von alkohol. Kali (Long) 722.
Bromoxynaphtochinon (Diehl u. Merz) 547.
Brompyroschleimsäure (Schiff u. Tassinari) 454.
Bromrosochinon (Baeyer u. Schraube) 647.
Bromsilber, Verh. im Lichte (Lea) 290.
Bromsilberplatten für den polychromen Lichtdruck (Obernetter) 459.
Bromverbindungen, Lösungswärme (Thomsen) 241.
Bromwasserstoffsäure, Darstellung (Hager) 52.
Bronzefarben (Hess) 13.
Bronzen, Analysen ders. (Salkowsky) 295.
Bronzewaaren, Reinigung (Artus) 640.
Brucin neue Reaction dess. (Dragendorff) 391. — krystall. Verbindung dess. (Lindo) 325. — Behandeln mit Salpetersäure (Röhre) 436.
Brunnenwässer, die der Stadt Lauterberg (Fischer) 7. — Verunreinigung ders. (Vohl) 23. — Prüfung auf eine Verunreinigung durch Leuchtgas (Himly) 663.
Bürettenträger (Muencke) 665.
Bunsen'scher Brenner, Verhütung des Rückschlagens (Rennard) 321.
Butter, Unterscheidung der künstlichen von der natürlichen (Hager) 72. — Prüfung auf fremde Fette (Husson) 167. (Hehner) 174. (Bachmeyer) 175. (Husson) 175. (Hager) 199. (Reichardt) 234. (Hager) 333. (Kuleschoff) 344. (Sachsse) 600. (Heintz) 624. (Fleischmann u. Vieth) 664. — künstliche, Darstellung (Nootenboom) 640. (Mège) 640.
Butterfett, Analyse dess. (Kretschmar) 104. — Zusammensetzg. u. Analyse (Dupré) 628.
Butylacetessigester (Rohn) 244.
Butylameisensäure (Schmidt und Sachtleben) 659.
Butylchloral, Verbindungen mit Acetamid (Pinner) 20.
Butylchloralammoniak (Schiff u. Tassinari) 20.
Butylchloralcyanhydrat (Pinner u. Klein) 691.
Butylen, Oxydation dess. (Zeidler) 676.
Butylessigsäure (Rohn) 244.
Butyrylcyamid (Mertens) 277.
Cacaobutter (Kingzett) 49. 306.
Cadaveralkaloide (Selmi) 437.
Cadmium, Gewinnung aus seinem Silicate (Pitt) 96. — Nachweis (Bayley) 453. 627.
Cämente, Vorkommen v. Schwefelverbindungen in dens. (Kämmerer) 477.
Cäsium, Verbindungen dess. (Godeffroy) 162.
Caffeïn, Einw. von Ozon (Seligsohn) 456.
Calcinirofen (Schneider u. Mensel) 208.
Calcium, Flüchtigkeit dess. (Mallet) 147.
Calciumdithionat (Baker) 17.
Calciumferrat (List) 690.
Calciumpimarat, trockne Destillation desselben (Bruylants) 309.
Calciumsulphat, Verbindungen (Hannay) 18. — Zersetzg. durch alkalische Chloride (Muir) 22.
Calorimetrische Untersuchungen (Schuller und Wartha) 66.
Camphen (Spitzer) 680. 803.
Campher, Oxydationsproducte dess. (de Montgolfier) 21. — Bromderivate dess. (Armstrong u. Matthews) 117. — Verh. gegen Jod (Armstrong u. Easkell) 117. — Constitution (Armstrong) 117. — Einw. von Fluorbor (Destrem) 248. — Verh. zu Chloralhydrat (Zeidler) 341. — flüssige Modification dess. (Wreden) 519. — Isomere u. Derivate dess. (de Montgolfier) 597. — Chloride dess. (Spitzer) 680. 803. — Jodderivat dess. (Haller) 819.
Campherchlorid, neues (Spitzer) 279.
Camphergruppe, Verbindungen ders. (Kachler) 341.
Campherformeln (Armstrong) 709.

Camphersäure (de Montgolfier) 21. — Verh. geg. Acetylchlorid (Anschütz) 37.
Camphinsäure (de Montgolfier) 21.
Canalisation (Falk) 231.
Carbaminsulphoessigsäure (Nencki) 293.
Carbaminsulphoglykolsäure (Nencki) 293.
Carboazotin, ein neues Sprengmittel (Cahuc u. de Soulages) 112.
Carbogallussäureäther (Drechsel u. Möller) 306.
Carbokomensäure (Drechsel u. Möller) 306.
Carbolgaze (Bruns) 687.
Carbolsäure, neues Reagens auf dieselbe (Davy) 759.
Carbopyrotritarsäure (Harrow) 611. 707.
Carbostyrol (Morgan) 163.
Carbothialdin (Guareschi) 644.
Carbürometer (Coquillion) 468.
Caseïn (Henninger) 551.
Catechine (Gautier) 303.
Cedriret, Ursprung dess. (Hofman) 247. 436.
Celluloid 478. 831.
Cellulose, Herstellung (Wiegand) 344. — Nitroverbindungen ders. (Wolfram) 792.
Cevadillin (Wright u. Luff) 633.
Cevadin (Wright u. Luff) 633.
Cergruppe, neue Erde aus ders. (Smith; Marignac) 642.
Chamäleonbürette (Kleinert) 599.
Chemie, Ziele u. Leistungen ders. (Kolbe) 259.
Chinaalkaloide, Unterscheidung ders. (Godeffroy u. Ledermann) 103. (Hesse) 693. (Claus u. Buchler) 803. — Einw. von Sulphocyankalium (Schrage) 582. — qual. u. quant. Analyse ders. mittels des Mikroskops u. Polarisators (Rossnyay) 696.
Chinasäure (Fittig u. Hillebrand) 660.
Chinhydron (Wichelhaus) 50. 70. (Liebermann) 70. (Nietzki) 70.
Chinidin (Hesse) 133. 548.
Chinin (Butlerow u. Wischnegradsky) 615. — Zersetzungsproducte (Ramsay u. Dobbie) 165. 423. — gerbsaure Verbindungen dess. (Jobst) 428.
Chininsalz, neues (Drygin) 622.
Chininsurrogate (Hesse) 693.
Chiniretin (Flückiger) 751.
Chinolin, Einw. von Natrium (Williams) 249.
Chinone, Darstellung (Nietzki) 50. 564.
Chinonamine (Schultz) 4.
Chitin, Spaltungsproducte dess. (Ledderhose) 694.
Chlor, Darst. aus Chlorcalcium u. Chlormagnesium (Solvay) 336. — Apparat zur Entwickelung dess. (de Koninck) 593.
Chloracetanilid, m-, Einw. von Chlor (Beilstein) 408.
Chloracetylbenzol (Städel) 5.
Chloracetylen (Wallach u. Bischof) 434.
Chloräthylacetamid (Norton u. Tscherniak) 533.
Chlorakrylsäure (Beckurts u. Otto) 49.
Chloral, ammoniakalische Derivate dess. (Schiff u. Tassinari) 20. — unlösliches, thermische Bildung (Berthelot) 42. — thermische Untersuchung (Berthelot) 178.
Chloralhydrat, Dissociation dess. (Wurtz) 177. (Moitessier und Engel) 401. (Troost) 418. — Darst. im Grossen (Martius) 458. — Dampfdichte (Troost) 514.
Chloralhydratdampf, Aequivalent dess. (Troost) 449.
Chloralid (Wallach) 644.
Chlorameisenäther, Verh. gegen Kaliumcyanat (Wilm) 563.
Chlorate, Reduction ders. (Tommasi) 260.
Chlorbenzylchlorid, p- (Jackson u. Field) 471.
Chlorbromkohlenwasserstoffe, Oxydation ders. (Demole u. Dürr) 643.
Chlorbuttersäure (Balbiano) 276. 611.
Chlorcalcium, Thermische Unters. (Ditte) 98. — Anziehungskraft dess. geg. Wasser (Müller-Erzbach) 289.
Chlorcymol aus Thymol (v. Gerichten) 277. 755. — Darst. aus Cymol (Remsen) 487.
Chlordinitrocymol (v. Gerichten) 564.
Chlorhydrat, Dissociation dess. (Isambert) 260.
Chlorkalk, Einw. von Schwefelwasserstoff (Phipson) 466.
Chlorkohlenwasserstoffe, Oxydation ders. (Demole u. Dürr) 643.
Chlornaphtaline (Atterberg u. Widmann) 6.
Chlornaphtylamin (Seidler) 597.
Chlorobromäthylen (Lescoeur) 580.
Chloroform, Schmelzpunkt (Berthelot) 146. — Einw. einer alkohol. Kalilösung (Berthelot) 148. — amylalkoholhaltiges (Werner) 504. — Nachweis (Reichardt) 712.
Chlorophyll, neue Reaction (Sachsse) 121.
Chlorophyllkörner, Entstehung (Mikosch) 681.
Chlorprocess, Deacon'scher (Hensgen) 296.
Chlorsalicylsäuren (Smith) 632.
Chlorsaures Chromoxyd, Verwendung in der Baumwolldruckerei (Despierres, Tatarinoff u. Scheurer) 568.
Chlorschwefel (Isambert) 289.
Chlorsilber, Verh. im Lichte (Lea) 290. — Reduction dess. durch Metalle (Tommasi) 595.
Chlorsilberkette, disruptive Entladung ders. (de la Rue u. Müller) 579.
Chlorverbindungen, Lösungswärme (Thomsen) 241.
Cholestensäuren, Oxydationsproducte derselben (Latschinoff) 87.
Cholesterin (Hesse) 549. — Nachweis (Schulze) 601.
Cholsäure, Oxydationsprod. ders. (Latschinoff) 87.
Chrom, Bestimm. in Stahl u. Eisen (Blair) 23. — Production in Norwegen (Weltz) 360.
Chromalaun, Verwerthung (Filsinger) 479.
Chromate, therm. Untersuchungen (Morges) 572. 602. — Fabrication (Culloch u. Donald) 719.
Chromatphotographie (Eder) 792.
Chrombergbau der Gewerkschaft „Hofmann-Ernest" bei Alt-Orsova (Fels) 23.
Chromblau (Bong) 276.
Chromeisen, Darst. (Holway) 288.
Chromeisenerze, Zersetzg. ders. (Smith) 295.
Chromoxyd, Ueberführung in Chromsäure (v. Wagner) 287.
Chromsäure, Bildung aus Chromoxyd (v. Wagner) 287. — Aufbewahrung (Gawalovski) 595.
Chromsaure Salze, Fabrication (Drummond u. Donald) 479.

Chromstahl (Rolland) 697. — Production u. Constitution (Boussingault) 520. 728.
Chrysarobin (Liebermann u. Seidler) 710.
Chrysazin (Liebermann) 710.
Chrysen, Dampfdichte (Knecht) 100.
Chrysoïdin, eine antiphotogenische Farbe (Bardy) 109. — Eigensch. dess. chemisch wirksame Strahlen abzuhalten (Eder u. Toth) 184.
Chrysophansäure (Keussler) 597. — Angebl. Vork. im Goapulver (Liebermann u. Seidler) 710.
Cigarren, Analyse des Rauches ders. (Schwarz) 7.
Cinchonidin (Drygin) 622. (Skraup u. Vortmann) 710. (Hesse) 711.
Cinchonin (Butlerow u. Wischnegradsky) 615. — Hydroderivate dess. (Skraup) 249. — Oxydation dess. (Skraup) 680. — Zusammensetzg. dess. (Skraup) 680.
Cinchotenin (Skraup) 680.
Cinchotin (Skraup) 680.
Circularpolarisation, Theorie ders. (v. Lang) 337.
Citramalsäure (Morawsky) 595.
Citrate, ammoniakalische (Landrin) 499.
Citronensäure, Reaction ders. (Sabanin u. Laskowsky) 23. — ein Bestandtheil der unreifen Maulbeeren (Wright u. Patterson) 133. — Löslichk. in Aether u. Alkohol (Bourgoin) 243.
Cörulein (Durand) 634.
Cörulignon, Ursprung dess. (Hofmann) 247. — Derivate (Ewald) 708.
Colloturin (Hesse) 693.
Colorimeter zur Bestimm. der Farbenintensität von Flüssigkeiten (Günsberg) 579.
Conchininsulphat (Hesse) 582.
Copal, Zusammensetzung (Schwarz) 282.
Copalfirniss, Darst. (Schwarz) 282.
Corallin (Erhart) 88. — Bestandtheile dess. u. ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe (Zulkowsky) 277. 743. 761. 775. — Bildung (Gukassians) 597.
Correctionsgewichte (Verbeek) 304.
Cotarnin, Derivate (Wright) 165.
Cotorinde, neuer Bestandtheil (Jobst u. Hesse) 534.
Crotonöl, flüchtige Säuren dess. (Schmidt u. Berendes) 276. 690.
Cuminsäure, Oxydation ders. (Meyer) 632.
Curaregift, physiolog. Wirkungen (Colosanti) 184.
Curarin (Sachs) 309.
Cyan, Einw. von Salzsäure u. Alkohol (Pinner u. Klein) 690.
Cyanacetylharnstoff, Synthese (Mulder) 612.
Cyanäthylen (Nevole u. Tscherniak) 545.
Cyanamid, Umwandlung in Ammelid (Cech u. Dehmel) 229.
Cyanessigsäure (Mulder) 613.
Cyanguanidine (Landgrebe) 502.
Cyanide, volumetr. Bestimmung (Hannay) 375. 600.
Cyanon (Thompson) 344.
Cyanursäure (Wilm) 563.
Cyanursäuren, zwei neue isomere (Hersig) 678.
Cyanverbindungen (Phillips) 70.
Cyclamin, Spaltung in Glycose u. Mannit (de Luca) 660.
Cymol, Chlorirung u. Bromirung dess. (v. Gerichten) 494. — aus Cuminalkohol (Kraut) 546.
Cynanchol (Hesse) 550.
Dämpfe, innerer Zustand u. latente Wärme (Puschl) 33. — Transpiration ders. (Meyer) 257. — moleculare Constitution (Naumann) 322.
Dampfdichte, Bestimmung (Meyer) 98. (Knecht) 100. (Troost) 177. (Horstmann) 227. (Hofmann) 721. — abnorme (Guareschi) 82.
Dampfhammer, grösster der Welt 48.
Dampfspannungen, Bestimm. (Naumann) 177.
Daturin (Poehl) 107.
Daubréelit, ein neues meteorisches Mineral (Smith) 663.
Decipium, ein neues Metall (Delafontaine) 801.
Decorationsfarben, unschädliche (Turpin) 495.
Dehydroschleimsäure (Heinzelmann) 659.
Dekan (Closs) 38.
Dextran (Eissfeldt) 696.
Dextrin, Vork. im Harne (Reichardt) 712.
Dextrose, Bestimm. neben Rohrzucker (Heinrich) 409. — Bestimm. mittels alkal. Kupferlösung (Maerker) 584.
Diacet-α-Homoprotocatechusäure (Nagai) 389.
Diacetonamin, salzsaures, Einw. von Blausäure (Heintz) 680.
Diacetylresorcin (Diehl u. Merz) 631.
Diäthylglyoxylsäure (Pinner u. Klein) 690.
Diallyl, Oxydation dess. mit Chromsäuremischung (Sorokin) 611. — Constitution (Henry) 628.
Diallylacetessigester (Wolff) 50.
Diallylaceton (Wolff) 50.
Diallylen (Henry) 642.
Diallylessigsäure (Wolff) 50.
Diallylpropylcarbinol, Darstellung (Saytzeff) 628. 705.
Diallylsulphide, Oxydationsproducte ders. (Beckmann) 644.
Dialysator (Huizinga) 391.
Diamylen, thermische Bildung (Berthelot) 42.
Diastase (Baswitz) 680.
Diastatische Vorgänge (Maerker) 559.
Diazoverbindungen der Fettsäurereihe (Zorn) 705.
Dibromdiphenylharnstoff, Einw. von α-Dinitrochlorbenzol (Willgerodt) 373.
Dibrommetaxylolsulphonsäure (Jacobsen und Weinberg) 693.
Dibromnaphtochinon (Diehl u. Merz) 547.
Dibrompropionsäure, β-, Einw. von Jodkalium (Linnemann u. v. Zotta) 498.
Dibrompropionsäuren, Krystallformen (v. Zepharovich) 484.
Dichloranilin (Beilstein u. Kurbatow) 501. — symmetrisches, Nitrirung dess. (Beilstein u. Kurbatow) 614.
Dichloranilline (Beilstein u. Kurbatow) 103.
Dichlorazoxybenzid (Beilstein u. Kurbatow) 501.
Dichloressigäther, Bildung aus Chloral (Claus) 338. — Einw. von Cyankalium (Claus u. Weiss) 338. (Claus) 546.
Dichlornaphtalin, Derivate (Clève) 565.
Dichlorpropionitril, festes (Beckurts u. Otto) 69.
Dichlorproprionsäure, α- (Beckurts u. Otto) 69.

— Bildung aus Brenztraubensäure (Beckurts u. Otto) 277.
Dicyandiamin, geschwefeltes (Rathke) 501.
Didym (Frerichs u. Smith) 386. 595. — Salze dess. (Clève) 467. — Trennung von Yttrium (Clève) 595. — des Cerits (Delafontaine) 802.
Diedinsäure (Maumené) 644.
Diesinsäure (Maumené) 643.
Diffractionserscheinungen, Fresnel'sche Theorie (Voigt) 465.
Diffusion, chem. Wirkungen ders. (Kossel) 715.
Dihydrodedinsäure (Maumené) 644.
Dihydroxylbenzolmonosulphosäure (Senhofer) 691.
Dihydroxymalonsäure (Petrieff) 293.
Diisobutylglyoxylsäure (Pinner u. Klein) 690.
Dimethylacetsuccinsäureester, α-β- (Hardtmuth) 516.
Dimethyläthylcarbinol, Verh. zu wasserfreier Oxalsäure (Cahours u. Demarcay) 405.
Dimethyläthylen, normales, Darstellung (Le Bel u. Greene) 370.
Dimethylamidophenylglyoxalsäure (Michler u. Hanhardt) 100.
Dimethylanilin (Michler u. Gradmann) 116. — Darstellung (Merill) 518. — Verh. zu Quecksilberchlorid (Klein) 756.
Dimethylbarnsäure (Mabery u. Hill) 645.
Dimethylhydrochinon, Derivate (Habermann) 339. 547.
Dimethylresorcin, Derivate (Hönig) 354. 547.
Dimethylsuccinsäure (Hardtmuth) 516.
Dinitrobenzophenon (Städel u. Sauer) 756.
Dinitrochlorbenzol, Verh. geg. H_2S (Beilstein u. Kurbatow) 70. — Einw. von Kaliumsulphhydrat (Beilstein u. Kurbatow) 389.
Dinitroparadibrombenzole (Austen) 596.
Dinitroverbindungen, o- (Laubenheimer) 581.
Dioxybenzoësäure (Barth) 564. 709.
Dioxybenzole, Constitution (Fischli) 691.
Dioxybenzophenon (Städel u. Sauer) 756. — aus Aurin (Caro u. Graebe) 645. — aus Phenolphtalein (Baeyer u. Burkhardt) 648. — aus Rosanilin (Liebermann) 678.
Dioxydiphenylketon (Gail) 436.
Dioxydiphenylmethan (Beck) 5.
Dioxymethylditolylchinon (Nietzki) 632.
Diphenoläthan (Fabinyi) 229.
Diphenole (Barth u. Senhofer) 457.
Diphensäure (Hummel) 661.
Diphenylaminblau (Brunner u. Brandenburg) 20.
Diphenylbasen (Schmidt u. Schultz) 771.
Diphenylbenzole (Schmidt u. Schultz) 772.
Diphenylenketon (Schmitz) 132. 660. — aus Anthrachinon (Anschütz) 614.
Diphenylenketoncarbonsäure (Fittig u. Gebhard) 132.
Diphenylenmethan (Fittig u. Schmitz) 660.
Diphenylenphenylmethan, Synthese (Hemilian) 196.
Diphenylentolylmethan, Synthese (Hemilian) 196.
Diplatonitrite (Nilson) 211.
Dipyrotartrylaceton (Bourgoin) 807.
Dissociationserscheinungen, Theorie (Debray) 261.
Dithionate, Lösungswärme (Thomsen) 449.
Dithymoläthan (Steiner) 229.
Ditolyl, Oxydation dess. (Carnelley) 38. 179.
Ditolylketon (Ador u. Crafts) 101.
Ditolylparabansäure, Oxydation ders. (Landgrebe) 502.
Doppelbrechung, Theorie ders. (Lommel) 498.
Drehungsvermögen, optisches, flüssiger u. gelöster Substanzen (Hesse) 460.
Druck, Einfluss dess. auf chem. Erscheinungen (Berthelot) 1. 96.
Duodekan (Cloëz) 38.
Durol (Friedel u. Crafts) 581. — Constitution (Reuter) 179.
Düngeranalyse (Mayer) 805.
Dynamik, chemische (Wright u. Luff) 17.
Dyspepton (Henninger) 616.
Dysthen, künstl. Darst. (Fremy u. Feil) 12.
Edelmetalle, Vork. im westl. Amerika (Gröger) 283.
Eisen, Trennung von Mangan (Matsurke) 23. — Abscheidung von Phosphor (Tunner) 24. — directe Darstellung (v. Ehrenwerth) 105. — Ueberziehen dess. mit Platin (Johnson) 112. — Bestimm. des Phosphorgehaltes (Preusse) 151. — Production in Norwegen (Weltz) 360. — Amalgamirung dess. (Cassamajor) 379. — Fabrication (Bell) 384. — Bestimm. des Phosphorgehaltes (Riley) 440. — Classification 523. — Verbindungen dess. mit anderen Metallen (Billings) 569. — Trennung von Nickel (Cheney u. Richards) 634. — elektrolytische Bestimmung (Parodi u. Mascazzini) 663. — Production der Erde (Pechar) 671. — Aufnahme u. Ausscheidung im Organismus (Hamburger) 682. — Vertheilung von Phosphor u. Schwefel in dems. (Kern) 697. — Darst. nach Blair (Ireland) 697. — Mikroskop. Untersuchung (Martens) 726. — Gediegenes von Grönland (Smith) 805.
Eisenalbuminat (Holdermann) 616.
Eisenchlorid, Einw. des Saftes der Rübenblätter unter dem Einflusse des Lichtes (Pellet) 741.
Eisencyanverbindungen (Skraup) 49.
Eisenerze, Reduction (Tolander) 200.
Eisengerbung (Foll) 42.
Eisenhydrat, Entwässerung nach der Zeitmethode (Ramsay) 2.
Eisenmangan, Fabrication (Jordan) 520.
Eisenoxyd, magnetisches, zwei allotropische Modificationen dess. (Moissan) 275. — Trennung von Uranoxyd (Burcker) 453. — geglühtes, Lösung (Classen) 595. — Verh. bei hohen Temperaturen (Suida) 611.
Eisenoxydsalze, gelöste, Dissociation derselben (Wiedemann) 705.
Eisensalze, Anwendg. zum Gerben (Münts) 266. (Knapp) 477. 602. 718.
Eisenschwamm, Wirksamkeit dess. als Filtrirungsmittel (Bischof) 519.
Eiweiss, Zersetzung durch schmelzendes Kali (Nencki) 291. — Zersetzung dess. in Keimpflanzen (Schulze) 357. — Rückbildung aus Pepton (Hofmeister) 552. — Abscheidg. dess. aus thierischen Flüssigkeiten (Hofmeister) 635.

Eiweisskörper, thierische u. pflanzliche (Weyl) 151. — Spaltungsproducte ders. (Kuhn) 297.
Eiweissubstanz der Kürbissamen (Barbieri) 741.
Eiweisssubstanzen der Organe, insbes. der Milz (Picard) 773.
Elastin, Fäulniss dess. (Wälchli) 302.
Elastische Nachwirkung (Warburg; Meyer) 518.
Elaterin, Reaction dess. (Lindo) 167.
Elektricität, Erregung ders. durch Druck und Reibung (Fritsch) 678. — Verhalten in verdünnten Gasen (Narr) 721. — Einw. auf lebende Pflanzen (Celi) 788.
Elektricitätserregung beim Contact fester u. gasförmiger Körper (Beetz) 673.
Elektricitätsleitung chemischer Verbindungen Bleekrode) 273. — unipolare (Braun) 609.
Elektrodynamik, Grundgesetz ders. (Lorberg) 321.
Elektrolyse chemischer Verbindungen (Bleekrode) 273. — mit Wasserstoffentwickelung an beiden Polen (Elsässer) 369.
Elektrolytische Ströme durch feste Salze (Gross) 33.
Elektromotorische Kraft des Grove'schen Elementes (Riecke) 498.
Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper (Pflüger, Finkler u. Oppenheim) 741.
Elemente, periodisches System ders. (Newlands) 337.
Elemiharz, Destillation über Zinkstaub (Ciamician) 437.
Elemisäure (Buri) 458.
Ellagsäure, Reduction durch Zinkstaub (Barth u. Goldschmiedt) 323. 470. 724.
Email für Guss- u. Schmiedeeisen (Raets) 800.
Erdöl, zur Kenntniss dess. (Fischer) 537. 553.
Ergotinin (Tanret) 374.
Erythrodextrin (Musculus u. Gruber) 563.
Erze, Bestimm. des Metallgehaltes durch Ermittelung des spec. Gewichtes (Köhler) 423.
Essig, Werthbesimmung (Vohl) 54. (Jehn) 136.
Essigsäure, Dampfdichte (Troost) 171. 513. (Horstmann) 227. — Constitution des Dampfes ders. (Horstmann) 629. — thermochem. Unters. einiger Substitutionsproducte ders. (Longuinine) 569.
Essigsäureäthyläther, gebromte und gechlorte (Kessel) 69.
Essigsäuredibromid (Hell u. Mühlhäuser) 116.
Essigsaures Kupferoxyd, als Reagens auf Traubenzucker (Müller) 250.
Essigessenz 640.
Euphorbon (Hesse) 550.
Eupitton (Liebermann) 568.
Explosivmischungen, neue (Schwarz) 105.
Exsiccatoren, Aufsatz für dies. (Süss) 609.
Fäulniss, chemischer Mechanismus (Nenckl) 294.
Farben, Darst. aus Eisenabfällen (Steinau) 336. — Prüfung auf ihren Werth (Reimann) 606.
Farbenwahrnehmung (Weinhold) 129.
Farbstoff, neuer gelber (Meldola) 192.
Farbstoffe, neue (Gérard, Willm u. Bouchardat) 272.
Feldspath, künstl. Darst. (Fouqué u. Lévy) 822.
Ferment, diastatisches u. peptonbildendes in der Gartenbohne (van der Harst) 279.
Fermente, ungeformte, im Pflanzenreiche (Krauch) 597. — Bildung u. Ausscheidung (Grützner) 550.
Fermentprocess unter dem Einfluss von Gasen (Nasse) 431.
Fermentwirkungen, Theorie ders. (Traube) 71.
Ferridcyanverbindungen (Schuler) 467.
Ferridnatriumpyrophosphat, wasserfreies (Jörgensen) 243.
Ferrocyankalium, Darst. (Alander) 128.
Ferromangan, Darst. im Hohofen (Stöckmann) 73. 752.
Ferrum oxyd. sacchar. sol. (Ficinus) 166.
Ferulasäure (Tiemann u. Nagai) 389.
Fett, Apparat zur Bestimmung dess. (Schulze; Tollens) 617.
Fette, Oxydation ders. (Schulz) 47.
Fettgas, Verwendung zu Gasgebläsen (Lohse) 97.
Fettresorption (Gad) 711.
Fettsäuren, neue (Kingzett) 49. — phenylisirte (Conrad) 547.
Feuerlöschcomposition (Schönrock) 256.
Fibrin (Henninger) 551. — Fäulniss dess. (Weyl) 198. — Wirkung der Galle auf die Fäulniss dess. (Stolnikoff) 279.
Filtrirvorrichtung (Cooke) 599.
Flammentemperaturen, Messung ders. (Rosetti) 81. 418. 497.
Flavopurpurin (Schunck u. Roemer) 6.
Fleisch, Conservirung (v. Heyden) 648.
Fluoranthen (Fittig u. Gebhard) 132. 661. (Atterberg) 633.
Fluorborfluorwasserstoff (Landolph) 249.
Fluoren, Dampfdichte (Knecht) 100. — Nachweiss neben Phenanthren u. Anthracen (Anschütz) 634.
Fluorescëincarbonsäure (Schreder) 356. 724.
Fluorescenz (Lommel) 161. 241.
Fluormagnesium (Cossa) 676.
Flussstahl, Erzeugung in Flammöfen (Osann) 208.
Flusswässer, Verunreinigung ders. (Vohl) 23.
Frost, Einfl. dess. auf Leinsamen u. daraus gezogene Leinpflanzen (Haberlandt) 488.
Fumarsäure, Umwandlung in Aepfelsäure (Linnemann und Lloydl) 484. (Jungfleisch) 677.
Fumarsaures Silber, Einw. von Jodäthyl (Anschütz) 705.
Furfurbutylen, Einw. von salpetriger Säure (Tönnies) 690.
Fuscosclerotinsäure (Dragendorff) 125.
Gadoliniterden (Marignac) 595. — ultraviolette Absorptionsspectren (Soret) 418.
Gährung (Fitz) 180. — intracellulare der Gewächse (Müntz) 133. — Theorie (Bernard) 752. (Pasteur) 648. — alkoholische mit Mucor circinelloides (Gayon) 615.
Gährungsbuttersäure, Darst. (Pribram) 599.
Gährungsprocesse (Hoppe-Seyler) 680.
Galle, Nachweis im Harn (Casali) 601.
Galleïn (Durand) 634.
Gallenpigmente (Casali) 598.
Gallensäuren (Casali) 598.
Gallium (Boisbaudran) 210. 322. 387. (Boisbaudran und Jungfleisch) 275. (Dupré) 322. (Berthelot) 353. — elektrochemisches Verhalten (Regnauld) 561.

Galliumaluminiumlegirung (de Boisbaudran) 483.
Gallussäure, Löslichk. in Aether und Alkohol (Bourgoin) 243. — Einw. von Arsensäure (Freda) 263.
Gallussäureentwickler (Taylor) 824.
Gallussaures Eisen (Clark) 547.
Galmei, indiumreicher (Negri) 611.
Galvanische Kette mit einer Flüssigkeit (Jourdan) 66.
Galvanische Ströme beim Strömen von Flüssigkeiten durch Röhren (Dorn) 673.
Garnierit (Garnier) 311.
Gas, das, der Hundsgrotte (Young) 166.
Gasanalyse, Anwendung des Broms in ders. (Berthelot) 8.
Gase, die, metallurgischer Feuerstätten (Cailletet) 9. — Verdichtung ders. (Pictet) 36. (Cailletet) 68. 83. 721. — Wärmeleitungsvermögen ders. (Kunelt) 65. — Verbrennung ders. (Schützenberger) 145. — irrespirable (Lassar) 183. — Reinigung ders. (Klönne) 478. — Neue Erscheinungen bei dens. (Mitscherlich) 828.
Gasbürette, Bunte'sche, Verbesserung ders. (Büchner) 439.
Gasfeuerung (Mühlig) 792. (Kasalowsky) 823.
Gaskammern, feuchte, zur Geschichte ders. (Kühne) 481.
Gaslampe zur Umkehrung des Natriumspectrums (Martenson) 81.
Gaslampen, mehrflammige mit Flammenmantel (Muencke) 562.
Gasuhren, Füllmasse für dies. (Brünjes u. Jacobson) 144.
Gebläselampen für Fettgas (Muencke) 785.
Gehirnsalze, anorganische (Geoghegan) 264.
Gelatinecapseln, Bereitung (Rennard) 304.
Gelatinefolien für den Kohledruck (Meinerth) 344.
Generator zur Erzeugung von Heizgasen (Gröbe u. Lürmann) 32.
Gerben mit Kastanienholz (Fol) 42. — mit Eisensalzen (Fol) 42. (Gottfriedsen) 152. (Knapp) 240. 477. 602. 718. (Müntz) 266.
Gerberei, Einfluss des Wassers in ders. (Eitner) 175.
Gerbmittel, neues 224.
Gerbsaures Eisen (Clark) 547.
Gerbstoff, Bestimmung (Kathreiner) 344. 423. (Eder) 601.
Gewichte, Herstellung aus Bergkrystall (Buff) 545. — Herst. aus Glas (Mohr) 737.
Gifte, organische, Auffindung ders. (Heintz) 601.
Giftigkeit von verdorbenem Mais (Dragendorff) 375.
Glasurthon (Seger) 697.
Glimmergruppe (Tschermak) 583. 725.
Globuline, thierische u. pflanzliche (Weyl) 151.
Gloverthurm, Functionen dess. (Hurter) 344. 569. — (Lunge) 424. 569.
Glutasäure, Synthese (Wislicenus u. Limpach) 516.
Glycerin, Umwandlung in Zucker (Liebermann) 100. — Wirkung und Umwandlung im thierischen Organismus (Plósz) 184. — Bestimmung im Biere (Griessmayer) 235. — Einwirkung von schmelzendem Kali (Herter) 580. — Prüfung auf dass. (Senier und Lowe) 618. 712. — Einw. der Aminchlorhydrate auf dass. (Persoz) 632. — Anwendungen dess. (Donath) 735. — Quant. Bestimm. dess. im Weine (Neubauer u. Borgmann) 790.
Glycerinsäureanhydrid (Sokoloff) 405.
Glycyrrhizin aus der Süssholzwurzel (Sestini) 710.
Glykocyamin, Synthese (Nencki u. Sieber) 659.
Glykogen, Einw. von Speichel- u. Pankreasferment (v. Mering u. Musculus) 279. — Bildung in der Leber (Finn) 391. (Mayer) 616. — Einw. von Kalilösungen (v. Vintschgau und Dietl) 598. — Vegetabilisches (Jodin) 165.
Glykogendextrin (v. Vintschgau u. Dietl) 598.
Glykokoll, therm. Unters. (Longuinine) 569.
Glykol, Darstellung (Stanpnewsky) 562.
Glykolid (Norton u. Tscherniak) 499.
Glykolsäure, Darstellung (Plimpton) 317.
Glykolsäureäther, Darstellung (Norton und Tscherniak) 629.
Glykon (Abeles) 390.
Glykose (Hesse) 534. (Musculus und Gruber) 568. — Bestimmung (Pellet) 280. — Reagentien für dies. (Mazzara) 600. (Pollacci) 600. (Lindo) 712. — Gewichtsanalyt. Bestimmung (Gratama) 601. — Inactive, Constitution ders. im Rohrrohzucker und den Melassen (Gayon) 677. — Bildung aus Morphin (Kosmann) 693. — Darst. aus Getreide (Johnson) 719.
Glykosid, das der Gelbbeeren (Liebermann und Hörmann) 503.
Glykoside, Analyse ders. (Coppola) 615.
Glyoxylsäure aus Dibromessigsäure (Petrieff) 293. — Einw. von Anilin (Böttinger) 706.
Gold, Cyanverbindungen dess. (Lindbom) 453.
Goldamalgame, flüssige, Zusammensetzung (Kasanzeff) 611.
Goldlack für Leder 336.
Goldlegirungen, quant. Untersuchung ders. (v. Jüptner) 695.
Goldprobe durch Farbvergleichung (Goldschmidt) 600.
Goniometer (Bertrand) 114.
Granat aus dem Pfitscher Thale (vom Rath) 458.
Graphit, Reinigung (Bessel) 304.
Graphittiegel, Fabrication in Nordamerika 319.
Guajakharz als Reagens für Kupfersalze (Purgotti 617.
Guanajuatit, ein Sulphoselenid des Wismuths (Mallet) 458.
Guanidin, kohlensaures, Einw. von Jod (v. Rechenberg) 470.
Guanidinkohlensäureäther (Nencki) 471.
Guanidinsalze, Einw. der Halogene (Kamenski) 371. 708.
Guanolin (Nencki) 471.
Gurjunsäure (Flückiger) 165.
Guss, schmiedbarer, Darstellung (v. Tunner) 158.
Guttapercha, Lösungsmittel für dies. 317.
Gyps, Nachweis im Mehle (Böttger) 639. — Bestimm im Biere (Wilson) 742.
Halogene, Affinitätsunterschiede ders. (Rühlmann) 401.
Harn, Ausscheidung des Salmiaks (Feder) 23. —

Bestimm. der Schwefelsäure in dems. (Baumann) 152. — Verh. zu essigs. u. schwefels. Kupferoxyd (Müller) 250. — Untersuchung dess. auf Carbolsäure (Dragendorff u. Kossow) 440.
Harnsäure, Entstehung im Organismus der Vögel (Meyer u. Jaffe) 52. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (Seligsohn) 456. — Aufsuchung ders. (Salomon) 665. — Formel (Hill) 724. (Fittig) 787.
Harnstoff, Bildung im Thierkörper (Salkowski) 23. 166. — Theorie der Bildung des. (Salkowski) 265. — Bestimmung (Hüfner) 303. — Einw. auf Trichlormilchsäure (Cech) 436. — Einw. unterchlorigsaurer Salze (Fenton) 471. 631. — Einw. von unterbromigs. Alkalien (Foster) 629. — Aldehydderivate (Schiff) 456.
Hartglas, Darstellung (Siemens) 783.
Hartguss, Fabrikation (v. Schütz) 697.
Harz, aus Gurjunbalsam (Flückiger) 165. — Bestimm. im Papiere (Wurster) 727.
Harze, Verh. dei der Destillation über Zinkstaub (Ciamician) 375.
Hefe, chem. Zusammensetzung (v. Nägeli) 648. (Nägeli u. Loew) 695.
Heilmittel, abyssinische (Dragendorff) 232.
Heliotropische Erscheinungen im Pflanzenreiche (Wiesner) 648.
Heptinsäure (Demarçay) 434.
Hexabrombutylalkohol, secundärer (Demole) 753.
Hexadekan (Cloëz) 38.
Hexoylen aus Mannit (Hecht) 545.
Hexylen aus Dimethylpropylcarbinol (Jewein) 628. — Oxydationsproducte des — aus Mannit (Hech) 580.
Hexylenbromür, Oxydation dess. (Hecht) 676.
Hexylenglykol (Hecht) 676. — Oxydationsproducte (Hecht u. Munier) 580.
Hexyljodür, Oxydation dess. (Hecht) 676.
Himmelswärme (Frölich) 321.
Hippursäure (Campani) 614. — Vork. im Hundeharn (Salkowski) 957. — Bildung in der Niere (Hofmann) 487. — Extraction (Cazeneuve) 708.
Hippursäureamyläther (Campani) 614.
Hohofen, Geschichte der Formen dess. (Hunter) 137. — Statistik ders. 336. — Formen und innere Dimensionen (Gruner) 458. — Construction, Dimensionen u. Leitung ders. (Whitwell) 697.
Holzbeizen (Leo) 159.
Holzessig, Säuren dess. (Krämer und Grodzki) 643.
Holzessigsäure, Gewinnung (Scheffer) 384.
Holzkohle, glühende, Einw. von Wasserdampf (Long) 609.
Holztheer, Zersetzg. dess. in der Glühhitze (Atterberg) 634.
Holzsubstanz, Farbenreaction ders. (Kielmeyer) 359. — Nachw. durch Phloroglucin (v. Wagner) 536.
Homosalicylaldhyd, p-, Abkömmlinge (Schotten) 436.
Hopfen, Aufbewahrung dess. (Breithaupt) 296. — Bestandtheile dess. (Kühnemann) 573.
Hopfengerbsäure (Etti) 548.
Hopfenzapfen, Gerb- u. Bitterstoffe ders. (Etti) 548.
Hühnereiweiss, Gerinnung dess. im Vacuum (Setschenoff) 519.
Hülfssäuren, Rolle ders. bei der Aetherification (Berthelot) 473.
Hüttenbetrieb in Laurion (Winkler) 152.
Hüttenwerke, Freiberger (Langer) 823, in Colorado (Rolland 791.
Hunyadi János-Bittersalzquellen bei Budapest, Analyse (Fresenius) 725.
Hydantoine, aromatische (Schwebel) 70.
Hydrate, Entwässerung ders. nach der Zeitmethode (Ramsay) 2.
Hydrazinverbindungen (Fischer) 150. — Krystallform (Arzruni) 373.
Hydrazophenetole (Schmitt u. Möhlau) 755.
Hydrazoverbindungen (Limpricht) 546.
Hydrobenzoin, Einw. von Schwefelsäure (Breuer u. Zincke) 180.
Hydrochinone, Darstellung (Nietzky) 50. — Nitrodevirate ders. (Nietzki) 324. 678.
Hydrochinonphtalein (Ekstrand) 421.
Hydrodimethylkaffeesäure (Tiemann und Nagai) 389.
Hydroferulasäure (Tiemann u. Nagai) 389.
Hydrokaffeesäure, Abkömmlinge (Tiemann und Nagai) 389.
Hydrosäuren, Hydrate ders. (Berthelot) 202. — Zersetzg. ders. durch die Metalle (Berthelot) 824.
Hydrotoluchinon, Derivate (Nietzki) 632.
Hypoxanthin, Aufsuchung (Salomon) 665.
Hydroxycaprylonitril (Brand) 419.
Hydroxycaprylsäure, Abkömmlinge ders. (Brand) 419.
Hydroxylamin, Bestimmung (Meyeringh) 50.
Hydroxylirung durch directe Oxydation (Meyer) 787.
Hydrozimmtcarbonsäure (Gabriel und Michael) 149.
Hypersthen (Pisani) 553.
Hyposulphite, Bestimmung (Grossmann) 567.
Hypoxanthin, Verbreitung u. Entstehung im thier. Organismus (Salomon) 681.
Icacin (Hesse) 548.
Idrialin (Goldschmiedt) 695.
Idryl (Goldschmiedt) 71. 357.
Imide, Bildung aus Nitrilen (Pinner und Klein) 40.
Imidothioäther (Pinner u. Klein) 819.
Indican, Entstehung im Thierkörper (Peurosch) 582. — Nachweis im Harne (Weber) 760.
Indicator, neuer zur Acidimetrie u. Alkalimetrie (Borntträger) 322.
Indigblau, spectralanalyt Bestimmung (Vierordt) 617. — Synthese (Baeyer) 632. 647.
Indigo, Moleculargrösse dess. (v. Sommaruga) 658. — Reduction dess. (Prud'homme) 717.
Indigocarmin, Darstellung (Joclét) 157. — Indol, Synthese (Prud'homme) 103. — (Wälchli) 278. — Verh. im Thierkörper (Christiani) 758.
Inuline verschiedenen Ursprunges (Lescoeur u. Morelle) 645.

Invertin (Barth) 325. — (Domath) 566.
Invertzucker. Bestimmung neben Rohrzucker (Heinrich) 409. — Darstellung (Maumené, Cail u. Co.) 703.
Iridium, Verh. beim Erhitzen (Deville u. Debray) 682. — Doppelsalze dess. (Seubert) 786. — Atomgewicht dess. (Seubert) 786.
Isäthionsäureäthylester (Stempnewsky) 839
Isatin, Einw. von Ammoniak (v. Sommaruga) 196. 357. 502. 565, 756. — Synthese (Baeyer) 632. Derivate (Suida) 374.
Isobuttersäure, Einw. von Chlor (Balbiano) 706.
Isobutylacetessigester (Demarçay) 454.
Isobutylacetylessigester, Derivate (Demarçay) 434.
Isobutyljodür, Umwandlg. in Trimethylcarbinolamin (Linnemann u. Brauner) 470.
Isodulcit (Dale u. Schorlemmer) 595. — (Berend) 645.
Isoheptylsäure (Hecht) 786.
Isoindol (Städel) 5. (Städel u. Kleinschmidt) 756.
Isonitrobutan, primäres (Züblin) 100.
Isooxycuminsäure aus Carvakrol (Jacobson) 547.
Isopropylacetylen, Oxydation dess. (Flawitzky u. Kriloff) 262.
Isopropyläthylen, Uebergang dess. in Trimethyläthylen (Flawitzky) 86.
Isopropyläthylglykol, Spaltung dess. (Flawitzky) 262.
Isopropylborat (Councler) 563.
Isopropylessigsäure (Schmidt und Sachsleben) 383.
Jod, Darst. beim Ammoniaksodaprocess (Pelatan) 200. — Einw. von Ozon (Ogier) 322. — Nachweis im Meerwasser (Koettstorfer) 618. — Extraction dess. aus dem Kelp (Galloway) 696.
Jodate (Stevenson) 2.
Jodbromsilberplatten für den polychromen Lichtdruck (Obernetter) 459.
Jodite (Stevenson) 2.
Jodige Säure, Bildung (Ogier) 13.
Jodindustrie in Frankreich (Deite) 791.
Jodquecksilber, Darst. (Le Canu) 559.
Jodsäure, thermische Untersuchung (Berthelot) 178.
Jodsilberplatten für den polychromen Lichtdruck (Obernetter) 459.
Jodverbindungen, Lösungswärme (Thomsen) 241.
Kälteerzeugung durch Ammoniumnitrat (Böttger) 560. — mittels Methylchlorid (Vincent) 641.
Kaffeesäure, Abkömmlinge und Synthese ders. (Tiemann u. Nagai) 389.
Kakothelin (Lindo) 825.
Kali, volumetr. Bestimmung (Carnot) 233. — alkoholisches (Maumené) 387. — Bestimmung (Utex) 544.
Kaliglimmer, Krystallform u. Hauptbrechungscoefficienten (Bauer) 216.
Kalisalzlagerstätte zu Stassfurt (Schrader) 408.
Kaliumcarbonat, Fabrication (Wallace u. Claus) 832.
Kaliumchromat, Fabrikation (Gormann) 639.
Kaliumnitrat, Darstellung beim Ammoniaksodaprocess (Pelatan) 200.
Kaliumnitrit, Darst. (Persoz) 157.
Kaliumpermanganat, Einw. von Reductionsmitteln (Jones) 163. — Zersetzungsproducte dess. bei Oxydat. (Morawski u. Stingl) 738.
Kaliumsulphat, Fabrikation (Muspratt) 319. (Hargreaves) 432. — (Black u. Hill) 478.
Kaliumtrithionat (Baker) 17.
Kalk, krystallisirter (Brügelmann) 95. 515. — gebrannter, „Gedeihen" u. Werthbestimmung dess. (Stingl) 394. — Extraction dess. aus Knochenkohle (Krieger) 138. — Löslichkeit in Wasser (Lamy) 178. 594.
Kalklichtlampe (Muencke) 562.
Kalkspath, eine recente Bildung dess. (Weisbach) 151.
Kartoffelfuselöl, Gegenw. von Isopropyl-, normalem Butyl- und secundärem Amylalkohol (Rabuteau) 721.
Kartoffelknollen, Gehalt ders. an Eiweissstoffen u. Amiden (Schulze u. Barbieri) 6.
Kartoffelpflanze, vegetirende, Stoffwanderungen in ders. (Kellermann) 604.
Kathetometer von Breithaupt u. Sohn (Gerland) 545.
Keimung, Wirkung der Wärme auf dies. (Just) 399. — Einfl. von Salicylsäure, Thymol etc. auf dieselbe (Heckel) 773.
Kerosin, russisches u. amerikanisches (Lissenko) 151. (Biel) 327.
Kesselwasser, Reinigung (Bohlig) 105.
Ketone der aromatischen Reihe (Städel) 5.
Kieselsäure, Krystallisation ders. auf trockenem Wege (Hautefeuille) 465. — Verh. zu Phosphorsalz (Laufer) 489. — Einw. auf kohlens. Kali (Mills u. Wilson) 627.
Kieselsaures Natrium, Einwirkg. von Oxalsäure (Monier) 498.
Kinogummi, malabarisches (Etti) 694.
Kinoin (Etti) 694.
Kirschkernöl (Guyot) 523.
Knallgas, Entzündung dess. (Schiff) 82. — Verbrennungswärme (v. Than) 146.
Knallplatine (v. Meyer) 782.
Knochen, Einfluss der Nahrung auf die Bildung ders. (Lehmann) 495.
Knochenbrennofen (Huyard) 250.
Knochenkohle, künstl. Darstellung 288.
Kobalt, Production in Norwegen (Weltz) 360.
Kohle, Lagerverlust ders. 31. — fossile (Zincken) 151. — trockne Destillation ders. (Young) 416. — Selbstentzündung in Schiffen 521. (Abel u. Percy) 522. — Production d. Erde (Pechar) 671.
Kohlenbohrer (Cassmajor) 626.
Kohlenoxyd, Condensation dess. (Cailletet) 35. — Absorption dess. durch den Organismus (Gréhant) 391. — Nachweis (Vogel) 218.
Kohlensäuerling von Memlos (Wittstein) 295.
Kohlensäure, Bestimmung (v. Miller) 41. — Bestimmung in Mineralwässern (Wittstein) 53. Bestimmung im Blutserum (Fredericq) 54. — Diffussion ders. durch Wasser und Alkohol (Stephan) 369. 721. — Bestimm. in der Luft (Hesse) 584. 790. — Best. in natürl. Mineralwässern (Borchers) 618. — Wirkung ders. auf den thier. Organismus (Friedländer u. Herter) 682. — Zustand ders. im Blute u. in den Geweben (Bert) 789. — Darst. (Beins) 832.

Kohlensäureäther (Wilm) 563.
Kohlensaurer Baryt, Dissociation (Isambert) 178.
Kohlenstoff, Bestimm. in organischen Substanzen (Kopfer) 54. — Gleichzeitige Bestimm. mit H u. N (Hempel) 726.
Kohlenstofftetrachlorid, Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf (Naumann) 20.
Kohlenwasserstoffe, Bildung bei Einw. v. Säuren auf manganhaltiges Spiegeleisen (Closz) 37. — von Homologen der Zimmtsäure abstammende (Perkin) 70. — Bestimm. geringer Mengen in der Luft (Coquillion) 104. — Einw. von Wasserdampf bei Rothglühhitze (Coquillion) 468. — Synthese ders. (Landolph) 487.
Korund, künstl. Darst. dess. (Fremy u. Feil) 10.
Kossala, ein abyssinisches Heilmittel (Dragendorff) 325.
Krauseminzöl, Einwirkung auf d. Pflanzenleben (Nobbe u. Hänlein) 504.
Kreatinin, Reaction dess. (Maschke) 601.
Kryohydrate (Tanret) 338.
Kryolith, Verwendungen (Brenton) 472.
Krystallisation gesättigter Lösungen (Gernez) 449.
Kuhbaum, Zusammensetzung der Milch desselb. (Boussingault) 661.
Kuhmilch, Gegenw. von Sulphaten u. Sulphocyanaten (Musso) 198. — Verh. zu Säuren etc. (Schreiner) 588.
Kunstbutter, Erkennung ders. (Hager) 72.
Kupfer, Gewinnung aus seinem Silicate (Pitt) 96. — Gewinn. aus seinen Schwefelerzen (Cobley u. Dixon) 128. — quant. Bestimmung (Grete) 151. — Einw. von Schwefelsäure (Pickering) 163. — Zusatz von Phosphor beim Raffiniren dess. (Lismann) 251. — metallurgische Fällung dess. durch Elektricität (Keith) 282. — Production in Norwegen (Weitz) 360. — Einw. von Schwefelsäure (Pickering) 434. — allotropische Modification dess. (Schützenberger) 482. 531. — Bestimmung (Riche) 584. — Nachweis in Speisen (Holdermann) 616. — Trennung von Zink (Larsen) 618. — Gewinnung auf nassem Wege (Drouin u. de Torres) 704. — chlorsaures, Reduction (Tommasi) 260. — Volumetr. Bestimmung (Weil) 773.
Kupferchlorür, Darst. (Thomas) 136.
Kupfererze des Districtes von Aroa in Venezuela (Schottky) 725.
Kupferoxydferrat (List) 690.
Kupferoxydul, Bestimm. im Kupfer (Rammelsberg) 9.
Kupfersalze, Reactionen mit Guajakharz (Purgotti) 617.
Kupferzinkpaar, Einw. dess. auf alkalische Oxysalze (Gladstone u. Tribe 193. — Wirkungen dess. (Gladstone u. Tribe) 579.
Kyaphenin (Pinner u. Klein) 180. 486.
Lack für Metall und Holz 800.
Lampe, elektrische (Jablochkoff) 227.
Lanthan, (Frerichs u. Smith) 386. (Frerichs) 595. — Salze dess. (Clève) 467.
Laven, basaltische der Eifel (Hussak) 439.
Lavendelöl, Wirkung auf das Pflanzenleben (Nobbe u. Hänlein) 504.
Leadhillit von Matlock (Bertrand) 232.
Lecithin, Verdaulichkeit (Bökay) 184.
Leder, eisengegerbtes (Müntz) 266.
Lederlack 336. — schwarzer (Hennig) 317.
Legirung von Gallium u. Aluminium (de Boisbaudran) 483.
Legirungen, Eigenschaften ders. (Wiedemann) 243.
Leim, Fäulniss dess. (Weyl) 198. — Zersetzungsproducte dess. (Gaehtgens) 264.
Lepidin, Einw. von Natrium (Williams) 249.
Lettsomit (Pisani) 553.
Leuchtgas, Bestimm. des spec. Gewichtes (Recknagel) 145. — Reinigung (Schwarz) 158. (Wallace u. Claus) 304. (Clark) 524. (Marriot) 736. — Bereitung (Salisbury) 384. (Marschall) 479. — Apparat zur Entschwefelung dess. (Redwood) 656. — photometrische Untersuchung dess. (van Eyndhoven) 666.
Leucin, Einwirk. von Benzoylchlorid (Destrem) 248. — aus Kürbiskeimlingen (Schulze und Barbieri) 648.
Leucinsäure, Wirkung der Fäulniss auf dieselbe (Stolnikoff) 277.
Liasgesteine, fränkische (v. Raumer) 616.
Licht, Absorption dess. durch Wasser u. Steinöl (Schönn) 337. — gebeugtes, Intensität dess. (Fröhlich) 465. — Farbe des für das vegetabilische Leben nothwendigen (Bert) 820.
Lichtbrechungscoëfficient, Ermittelung desselb. durch Totalreflexion (Kohlrausch) 481.
Lichtbrechungsvermögen zusammengesetzter Gase (Mascart) 375.
Lichtdruck, polychromer (Schnauss) 327.
Lichteinheit, neue, für die Photometrie (Harcourt) 1.
Lignite, spanische, Analysen (Villot) 192.
Lithium, Nachweis in dem Boden u. den Thermalwässern der Solfatare von Puzzuoli (de Luca) 663.
Lithochemische Unters. über die Insel Vulcano (Cossa) 438.
Lüsterfarben (Schwarz) 128.
Löthrohrkerze (Casamajor) 626.
Löthrohrlampe (Casamajor) 626.
Loth für Gold auf Aluminiumbronze (v. Schwarz) 344.
Loturidin (Hesse) 693.
Loturin (Hesse) 693.
Luft, die in den Zellen u. Gefässen des Holzes enthaltene (Boehm) 566.
Luftpumpe, Erfinder des Tellers ders. (Gerland) 129.
Luftpumpenverschluss (Laspeyres) 65.
Lucerne, Zusammensetzg. u. Verdaulichkeit ders. (Wolff, Funke u. Kellner) 504.
Maasse aus Bergkrystall (Buff) 545.
Magensaft, Säure dess. (Richet) 310.
Magnesia, Reactionen (Schlagdenhauffen) 505. — Werth ders. als Gegengift für arsenige Säure (de Clermont u. Frommel) 663.
Magnesiumdithionat (Baker) 17.
Magnesiumferrat (List) 690.
Magnetinduction (Lorberg) 321.
Magnetische Experimentaluntersuch. (Fromme) 481.
Magnetische Verbindungen (List) 690.

Magnetkies, nickelhaltiger, Verschmelzung dess. zu Kragerö in Norwegen (Bode) 715.
Mais, vortheilhafte Ausnutzung dess. (Cavayé) 73.
Malachitgrün 587.
Maleïnsaures Silber, Einw. von Jodäthyl (Anschütz) 705.
Malonsäure (Mulder) 612.
Maltose (Musculus u. Gruber) 563.
Mandelöl, Prüfung dess. (Bieber) 14.
Mangan, Trennung von Eisen (Matzurke) 23. — Reaction dess. (Hannay) 41. 600. — Phosphate desselben (Erlenmeyer) 147. — Bestimm. in Spiegeleisen (Riley) 359. — Flüchtigkeit dess. (Jordan) 520. — Bestimmung (Riche) 584. — Bestimmung in Eisen, Stahl und Mineralien (Deshayes) 618. — Massanalytische Bestimm. (Morawski u. Stingl) 758.
Manganblau (Bong) 276.
Mangankupfer (Roessler) 791.
Manganlegirungen, Darst. (Biermann) 592.
Manganoxydulferrat (List) 690.
Mangantetrachlorid (Fischer) 627. 690.
Manganverbindungen (Risler) 657.
Mannit, Verh. zu Borax (Klein) 291. — Verh. gegen Borax u. Borsäure (Klein) 387. — Einw. von Oxydationsmitteln auf conc. Lösungen (Giglioli) 659.
Markasit (Ladebeck) 358.
Marmor, künstlicher, Darst. (Borchard) 800.
Meeresströmungen (Witte) 545.
Meerrettigwurzel, Mineralbestandtheile derselben (Hilger) 597.
Mehl, Prüfung (v. Wassowicz) 87. — Nachweiss von Gyps, Schwerspath etc. in dems. (Böttger) 639. — Einäscherung dess. (Borntträger) 727.
Mehlpräparate (Frerichs, Boie u. Stromfeldt) 432.
Mekonin (Hessert) 214.
Mekoninsäure (Hessert) 214.
Melamin, Bildung aus Guanidin (Nencki) 435.
Melezitose (Villiers) 179.
Melitotol (Phipson) 357.
Melilotsäure (Phipson) 357.
Mercurialin (Schmidt) 661.
Mesitylen, Darstellung (Armstrong) 708.
Mesitylensäure, Substitutionsproducte derselben (Schmitz) 660.
Mesoxalsäure, Natur ders. (Petrieff) 293.
Messingfärbung (Schwarz) 128.
Messingwaaren, Reinigung (Artus) 640.
Metaazotoluol (Barsylowsky) 116.
Metalle, allotropische Modification derselben (Schützenberger) 531.
Metallchloride, Wärmeentwickelung bei der Verbindung ders. mit Ammoniakgas (Isambert) 386.
Metalllegirungen, Gesetzmässigkeit bei Volumveränderung ders. (Karmarsch) 33.
Metalloxyde, Anfertigung ders. in feiner Zertheilung (Weiskopf) 605. — Einwirkung der Halogene bei höherer Temperatur (Gross und Suguira) 611.
Metallreflexion (Wernicke) 161.
Metallsalzlösungen, Verh. ders. zu Filtrirpapier (Bayley) 453.
Metanitrozimmtsäure, Synthese (Schiff) 708.
Metastyrol, Rotationsvermögen (Berthelot) 113.
Metaxylolsulphamide, Oxydation derselben (Jacobsen) 693.
Metaxylolsulphonsäure, gebromte (Weinberg) 546.
Meteor von Sokol-Banja in Serbien (Losanitsch) 217.
Meteoreisen von Augusta County, Virginia (Mallet) 458.
Meteorit, Zsadányer, Analyse (Wartha) 726.
Methbrauerei, russische (Cech) 312.
Methämoglobin (Hoppe-Seyler) 310.
Methan, Condensation dess. (Cailletet) 35.
Methenyl-o-Phenylendiamin (Wundt) 456.
Methylaldehyd, Bildung (Hofmann) 722.
Methylalkohol, Verh. zu wasserfreier Oxalsäure (Cahours u. Demarçay) 404. — Einw. von Chlorzink (Le Bel u. Greene) 659.
Methylallyl, Darstellung (Grosheintz) 244.
Methylamin, Vork. im Pflanzenreiche (Schmidt) 383. 661.
Methylanilingrün, Darstellung (Monnet u. Reverdin) 107.
Methylbenzylessigsäure (Conrad) 541.
Methylbenzylessigsäurebenzylester (Conrad) 547.
Methylchinizarin (Nietzki) 71.
Methylchlorid, Benutzung desselben zur Kälteerzeugung (Vincent) 641.
Methylcrotonsäure (Rücker) 49. (v. Miller) 69.
Methylendinitrobrenzcatechin (Jobst u. Hesse) 534.
Methylenmethylamin (Romeny) 456.
Methylglutarsäure, Synthese (Wislicenus und Limpach) 516.
Methylenmononitrobrenzcatechin (Jobst u. Hesse) 534.
Methylhexylcarbinol, Verh zu wasserfreier Oxalsäure (Cahours u. Demarçay) 405.
Methylhydrocinnameïn (Conrad) 547.
Methylisamylcarbinol (Rohn) 244.
Methyljodid, Einw. von Schwefel (Klinger) 3.
Methyloxybuttersäure, normale (Duvillier) 418.
Methylpropylcarbinol (Saytzeff) 705.
Methyltaurin (Dittrich) 739.
Methyltaurocyamin, Bildung (Dittrich) 739.
Methylviolet (Brunner u. Brandenburg) 20. 422.
Miargyrit (Weisbach) 103.
Milch, Caseïn- und Fettbestimmung (Lehmann) 9. — Bestimm. des Zuckergehaltes (Gscheidlen) 168. — Bestimm. der Albuminstoffe (Hoppe-Seyler) 280. — Verh. zu Säuren etc. (Schreiner) 588. — Bestimm. des Wassergehaltes (Geissler) 655. — die des Kuhbaumes (Boussingault) 661. — Analyse ders. (Adam) 663. 712. (Marchand) 712. 774. — Untersuchg. ders. (Klenze) 767. — Prüfung auf Stärkemehl (Hager) 783.
Milchsäure, Physiologie ders. (Spiro) 87. — Einw. von Fünffach-Schwefelphosphor (Böttinger) 643. — Aufsuchung ders. (Salomon) 665. — Verbreitung u. Entstehung im thier. Organismus (Salomon) 681.
Milchsäureferment (Boutroux) 294.
Milchsäuretrichloräthylidenäther, Darstellung (Nencki) 496.
Milchzucker, Milchsäuregährung dess. (Richet) 279.
Mineralien, Apparat zur Dichtebestimmung ders.

(Pisani) 225. — Trennung ders. behufs der Analyse (Hardmann; Sonstadt) 343.
Mineralquelle, kohlensäurehaltige, von Gerolstein in der Eifel (Winter) 103.
Mineralsäuren, freie, Auffindung in verschiedenen Handelsproducten (Spence u. Esilmann) 488. — Bestimm. in verschied. Handelsproducten (Spence u. Esilmann) 618.
Mineralwasser von Challes in Savoyen (Willm) 295. — von Aix in Savoyen und von Marlioz (Willm) 359. — das von Pejo (Bizio) 663. — von Casteggio (de Negri) 616.
Mineralwasseranalysen (Bohlig) 618.
Mineralwasserapparat (Beins) 321.
Mörtel (Wagner) 656.
Molecüle, Geschwindigkeit ders. (Wächter) 345. 588.
Moleculargewicht, Bestimmung (Naumann) 116. (Kopp) 418.
Molybdän, Atomgewicht (Rammelsberg) 18.
Molybdänglanz von Biella (Cossa) 216.
Morphin, Aufsuchung dess. (Buri) 601. — Umwandlg. in Glykose (Kosmann) 693.
Mosandrum, ein neues Element (Smith) 642. (Delafontaine) 770.
Mostwage (Haas; Pillitz) 727.
Mucin (Moroschewetz) 614. — Fäulniss dess. (Wälchli) 802.
Mucobromsäure (Jackson u. Hill) 228. 722.
Muconsäure (Jackson u. Hill) 228.
Murexoin, Synthese (Mulder) 612.
Mutterkorn, Bestandtheile (Dragendorff) 125. 141.
Nahrungsmittel, Prüfung (Reichardt) 119.
Naphtachinon, β- (Stenhouse u. Groves) 658.
Naphtalin, Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf (Naumann) 69. — Bromderivate dess. (Jolin) 86. — Einw. von Chloraluminium (Friedel u. Crafts) 151. — Verbindungen mit Chloral (Grabowski) 280. — Einw. von α-Dinitrochlorbenzol (Willgerodt) 373. — Bildung (Brunner und Brandenburg) 422. (Tieftrunk) 566.
Naphtalinchloride (Fischer) 436. 693. (Atterberg) 614.
Naphtalindiamine, Structur (Ladenburg) 725.
Naphtalinnitrosulphosäure, δ- (Cleve) 457.
Naphtalinsäure (Diehl u. Merz) 71.
Naphtochinon, Derivate (Diehl u. Merz) 71. 648.
Naphtopikrinsäure (Ekstrand) 197. (Diehl u. Merz) 724.
Naphtylamin, Methylderivate dess. (Landshoff) 390.
Naphtylarsenverbindungen (Kelbe) 693.
Naphtylphosphorverbindungen (Kelbe) 693.
Natrium, chlorsaures, Reduction (Tommasi) 260. — Aufbewahrung in metallisch glänzendem Zustande (Böttger) 559.
Natriumcarbonate, Fabrikation (Solvay) 464.
Natriumchromat, Fabrication (Gormann) 639.
Natriumdithionat (Baker) 17.
Natriumspectrum, Umkehrung dess. (Martenson) 81. (Günther) 82.
Natriumsulphantimoniat, Umsetzung dess. im thier. Organismus (Lewin) 661.
Natriumsulphat, Fabrication (Muspratt) 319. (Hargreaves) 432. (Black u. Hill) 478. (Pechiney u. Co.) 816. Lösungswärme dess. (Berthelot) 657.
Naturforscherversammlung zu Cassel, Einladung 524.
Naturwissenschaften, Geschichte derselben bei den Arabern (Wiedemann) 545.
Nelke, Zusammensetzung der Asche ders. (Andreasch) 757.
Nickel, Gewinnung aus seinem Silicate (Pitt) 96. — Kohlung dess. durch Cämentation (Boussingault) 256. — Production in Norwegen (Weltz) 360. — Darst. aus neucaledonischen Erzen (Parkes) 368. — Darstellung (Badoureau) 472. — Bestimmung (Riche) 584. — Trennung von Eisen (Cheney u. Richards) 634. — Trennung von Zink (Beilstein) 759.
Nickelblüthe, Vork. in Griechenland (Landerer) 156.
Nickeldithionat (Baker) 17.
Nilkelerze, schwefelhaltige, Verhüttung ders. (Schweder) 807.
Nickeloxydulferrat (List) 690.
Nickelsalze, Reagens für dies. (Böttger) 606.
Nicotin (Laiblin) 133.
Niederschläge, neue Methode zur Wägung ders. (Clark) 342.
Niob, metallisches (Roscoe) 163.
Niobmineral, neues (Mallet) 7.
Nitranilsäure (Nietzki) 132.
Nitrate, Elektrolyse ders. (Gladstone u. Tribe) 290. — Lösungswärme (Thomsen) 449.
Nitrification durch organisirte Fermente (Schlösing u. Müntz) 51. 390. (Warington) 180. 310.
Nitrile, Umwandlung in Imide (Pinner u. Klein) 40. 180. 436. 690.
Nitroäthan, Bildung (Lauterbach) 629.
Nitroalizarin (Rosenstiehl) 164. — Lösungsvermögen der Acetate für dass. (Girard u. Pabst) 614.
Nitrobenzoësäuren (Fittica) 421. (Widnmann) 660. — citronengelbe (Fittica) 614.
Nitrobenzol, Destillation (Naumann) 69. — in geistigen Getränken (Debrunner) 157.
Nitrobrenzkatechin (Benedikt) 263.
Nitrobutan (Züblin) 100.
Nitrobutylen (Haitinger) 705.
Nitrobutyronsäure (Chancel) 531.
Nitrocuminol (Lippmann u. Strecker) 679.
Nitrocymol, sog. festes (v. Gerichten) 564.
Nitroglycerin, Stickstoffgehalt dess. im Dynamit (Sauer u. Ador) 73. 601. (Hess) 235.
Nitroparatoluidine, Einw. von Natriumamalgam auf dies. in alkohol. Lösung (Buckney) 679.
Nitropiperonylsäure (Jobst u. Hesse) 534.
Nitrophtalsäure, isomere (Miller) 293. 518. — Aethyläther ders. (Miller) 597.
Nitroprussidsalze, Einw. von Chlor (Davy) 678.
Nitrosamine, aromatische (Witt) 356. 436. 458. 519.
Nitrosodimethylketon (Meyer u. Züblin) 420.
Nitrosofurfurin (Schiff) 611.
Nitrosoguanidin, kohlensaures, Einw. von Jod (v. Rechenberg) 470.
Nitrosomethylaceton (Meyer u. Züblin) 420.
Nitrosopropionsäure (Meyer u. Züblin) 420.

Nitrosopropionsäureäther (Meyer u. Züblin) 420.
Nitrosoverbindungen der Fettreihe (Meyer und Züblin) 228.
Nitroverbindungen, Reduction ders. (Limpricht) 184. — zur Geschichte ders. (Laubenheimer) 243.
Nitrozimmtsäure, Derivate (Morgan) 163.
Nonylsalpetrige Säure (Chancel) 532.
Nordsee, Salzgehalt u. Temperaturen derselben (Karsten) 578.
Normalnitrobutan (Züblin) 100.
Noropiansäure (Wright) 165.
Nuclein (Moroschewetz) 614. — aus dem Caseïn der Kuhmilch (Lubawin) 181. — Verdaulichkeit (Bókay) 184. — Bestimm. im Gehirn (Geoghegan) 264.
Numeït, ein neuer Schmuckstein (v. Wagner) 727.
Octylalkohol, primärer, Verh. zu wasserfreier Oxalsäure (Cahours u. Demarçay) 404. — secundärer, Verh. zu wasserfreier Oxalsäure (Cahours u. Demarçay) 404.
Oele, Bestimmung von Säure (Geissler) 152. — ätherische, Nachweis von Alkohol 208. — Farbenreaction ders. (Dragendorff u. Kossow) 440. — Verfälschung ders. (Leonhardi) 472. — fette, Prüfung ders. (Pinchon) 240.
Oelgemälde, alte, Reinigung ders. (v. Bibra) 271.
Oenocyanin (Maumené) 648.
Oenolin, Darstellung (Varenne) 184.
Olefine, Verh. gegen Chlorwasserstoffsäure (Le Bel) 18. — Synthese (Eltekoff) 290. Butlerow) 291. — Verh. der Haloidverbindungen ders. zu Basen u. Bleioxyd (Eltekoff) 516.
Oleinsäure, Bestimmnng (David) 568.
Oliven, Reifen ders. (Rousille) 294. — Einw. von Jodwasserstoffsäure (Amato) 615.
Orcin, Pentahalogenverbindungen dess. (Classen) 679.
Organismen, niedere, Lebensbedingungen ders. (Gunning) 799.
Ornithin (Jaffé) 293.
Ornithursäure (Jaffé) 293.
Orsat'scher Apparat (Rohrbeck) 494.
Orthit, künstliche Darstellung (Hautefeuille) 7.
Osmium, Verh. beim Erhitzen (Deville u. Debray) 682.
Ostsee, Salzgehalt u. Temperaturen derselben (Karsten) 578.
Oxalsäure, Einwirkung auf kieselsaures Natron (Monier) 67. — Einw. von Licht (Downes u. Blunt) 129. — Bildung ders. bei der Zerstörung der animalischen Substanzen (Melckebeke) 168. — Löslichk. in Aether u. Alkohol (Bourgoin) 243. — Verh. zu Ozon (Jeremin) 514.
Oxalsäureäther, Einw. von PCl_5 (v. Richter) 446.
Oxalsaures Eisen, pyrophorische Eigenschaften (Böttger) 575.
Oxamid, Einw. von unterbromigsauren Alkalien (Foster) 629.
Oxindol, Synthese (Baeyer) 374.
Oxyanthrachinon (Diehl) 197.
Oxyanthrachinoncarbonsäure (Hammerschlag) 180.
Oxyanthraflavon (Rosenstiehl) 493.
Oxybenzoësäuren, die drei isomeren (Kupferberg) 263. — Löslichkeit ders. in Wasser (Ost) 421.
Oxybenzaldehyd, p-, Abkömmlinge dess. (Herzfeld) 132.
Oxycamphinsäure (de Montgolfier) 22.
Oxydationsprocesse, thierische, Einfl. der Nahrungszufuhr auf dies. (v. Mehring u. Zuntz) 135.
Oxyhämoglobin (Hoppe-Seyler) 310.
Oxyheptinsäure (Demarçay) 434. 455.
Oxyisophtalsäure, Bildung (Iles und Remsen) 373.
Oxyketone, Synthese (Doebner) 50.
Oxynaphtochinon (Dietl u. Merz) 71.
Oxynitrosofurfurin (Schiff) 611.
Oxyparatoluylsäure (v. Gerichten u. Rössler) 421. 709.
Oxyphtalsäure (Miller) 597.
Oxyphtalsäuren (Jacobsen) 278. 373.
Oxypropylbenzoësäure (Meyer) 632. (Meyer u. Rosicki) 787.
Oxytoluylsäuren (Jacobsen) 278. 373.
Oxytrimesinsäure (Ost) 589.
Ozon, Stabilität (Berthelot) 146. 609. — Bildung bei der Elektrolyse (Berthelot) 153. 177. 609.
Ozonapparat (Bartlett) 736.
Palladium, Anwendung zur Bestimm. geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen in der Luft (Coquillion) 104. — neue Verbindung dess. (Deville u. Debray) 387.
Palladiumwasserstoff, reducirende Wirkungen dess. (Hoppe-Seyler) 306.
Papier, Leimung dess. (Wurster) 10. 15. 251. (Tedesco) 206. — Bestimmung der Farben in dems. durch Aschenbestimm. (Wurster) 489.
Paraglobulin (Hammarsten) 648. 711.
Paraxylidin (Schaumann) 692.
Parmesankäse, Zusammensetzg. u. Reife (Manetti u. Musso) 138.
Pasteurisiren, Apparat dazu (Ross) 317.
Pelargonsäure (Limpach) 194.
Pelargonylsalpetrige Säure (Chancel) 532.
Pelletierin, Alkaloid aus der Granatrinde (Tanret) 503. 694.
Pellucit von Elba (Rammelsberg) 358.
Pentabromresorcin (Benedikt) 708.
Pentadekan (Cloëz) 38.
Pepton, chem. Natur dess. (Herth) 197. — Umwandlung in Eiweiss (Hofmeister) 552.
Peptone (Henninger) 551. 615.
Persicin, wirksamer Stoff im persischen Insectenpulver (Rother) 367. (Hager) 368.
Petalit von Elba (Rammelsberg) 216. 358.
Petroleum, Zersetzung dess. durch Ueberhitzen (Letny) 634. — Verh. bei hoher Temperatur (Letny) 697. — Vork. u. Handelsverhältnisse in Rumänien (Gintl) 822.
Pfefferminzöl, Färbungen dess. durch Chloralhydrat (v. Wassowicz) 71.
Pflanzen, Assimilation des Natrons durch dieselben (Dehérain) 783. — Beiträge zur Stickstoffnahrung ders. (Heiden) 813.
Pflanzeneiweisskörper, Zusammensetzung (Ritthausen u. Settegast) 216.
Pflanzentalg der Vateria indica (Dal Sie) 615.

Pflastersteine, künstl., Darstellung. (Braun) 868.
Pflaumenkernöl (Guyot) 523.
Pharmacie, das Studium ders. (Reichardt) 166. — zur Geschichte ders. (Göppert) 166.
Phenanthren, Constitution (Schultz) 197. — Chlor- u. Bromderivate dess. (Zetter) 197. — Einw. von α-Dinitrochlorbenzol (Willgerodt) 373.
Phenanthrenbromide (Anschütz) 614.
Phenanthrenchinon, Oxydation dess. (Anschütz u. Japp) 197.
Phenol, therm. Untersuchung von Substitutionsproducten dess. (Louguinine) 569. pathologische Ausscheidung (Nencki) 599. (Salkowski) 599. — Ausscheidung dess. bei Krankheiten (Brieger) 599. 711. — titrimetrische Bestimmung (Degener) 617. — Verh. im Thierkörper (Christiani) 758.
Phenole, Ueberführung in Oxyketone (Doebner) 50. — substituirte, Einw. von Tetrachlorkohlenstoff (Hasse) 131. — Jodabkömmlinge ders. (Kämmerer u. Benzinger) 354. — Aetherification ders. (Menschutkin) 406.
Phenoldiazobenzol (Caro u. Schraube) 558.
Phenoldicarbonsäure, Bildung (Iles u. Remsen) 873.
Phenoldicarbonsäuren (Ost) 589.
Phenoldiimidophtalein (Baeyer und Burkhardt) 632.
Phenoldisulphosäure, Einw. v. Brom (v. Schmidt) 271. 471. 724. — neue (Senhofer) 691.
Phenolfarbstoffe (Erhart) 88.
Phenylaldehyde (Ladenburg und Engelbrecht) 725.
Phenylbutylen, Einwirkung von salpetriger Säure (Tönnies) 690.
Phenylenbenzoësäure (Schmitz) 660.
Phenylendiamine, Derivate (Wundt) 456.
Phenylglycerinsäure, Darstellung (Anschütz und Kinnicutt) 614.
Phenylglykokoll, Einw. von Bromwasser u. salpetriger Säure (Schwebel) 564.
Phenylglykol (Breuer u. Zincke) 680.
Phenylglyoxylsäure (Claisen u. Morley) 707.
Phenylhydantoin (Schwebel) 70.
Phenylhydrazin, Aethylderivate (Erhardt und Fischer) 373.
Phenylmercaptan (Friedel u. Crafts) 372.
Phenylsulphhydantoin (Meyer) 51.
Phenylsulphid (Friedel u. Crafts) 372.
Phenylsulphocarbaminsäure (Rathke) 502.
Phenyltolylsulphon (Michael u. Adair) 196.
Philippium, ein neues Metall (Delafontaine) 738.
Phlorobromin (Benedikt) 102.
Phloroglucin, Einw. von Brom (Benedikt) 101. — Verh. zur verholzten Zellenmembran (Wiesner) 198. — zur Nachweisung der Holzsubstanz (Wiesner) 312. (Kielmeyer) 359. (v. Wagner) 536.
Phlorose (Hesse) 536.
Phloronsäure (de Montgolfier) 22.
Phosgenit (Hansel) 358.
Phosphenylchlorid, Einw. von Wasser (Götter u. Michaelis) 472.
Phosphor, Abscheidung vom Eisen (Tunner) 24. — Bestimm. in Eisen, Stahl und Eisenerzen (Preusse) 151. — Bestimm. in Eisen u. Stahl (Riley) 199. 440. — Verh. zu verschiedenen Metallsalzlösungen (Böttger) 208. — Löslichkeit in Essigsäure (Vulpius) 580. — Löslichkeit dess. (Vulpius) 699. — Vertheilung dess. im Eisen (Kern) 697. — Entfernung dess. aus Eisenerzen (Stead) 807.
Phosphorige Säure, Darstellung (Corne) 162.
Phosphoritdistricte in Spanisch-Estremadura (Hartmann) 104.
Phosphorkupfer (Roessler) 791.
Phosphormolybdänsaure Salze (Rammelsberg) 18.
Phosphorsäure, krystallisirte, Schmelzpunkt (Berthelot) 145. — Bestimmung (Finkener) 712. — Bestimm. im Lofodenguano (Dietzell) 823. — Bestimm. in Superphosphaten (Wattenberg) 806. — Extraction der in Wasser löslichen in Superphosphaten (Wein) 822.
Phosphorsaure Salze (Erlenmeyer) 147.
Phosphorwasserstoff, therm. Bildung (Ogier) 618.
Photoelektricität (Hansemann) 129.
Photographie: Verstärkung der photographischen Negative durch Schwefelkalium (Richard) 628. — Momentverfahren von Klary-Boissonnas 768.
Photographischer Process (Lermontoff) 129.
Photographischer Naturfarbendruck (Alberts) 160.
Phtalaldehyd (Hessert) 214.
Phtalid (Hessert) 214.
Phtalidanil (Hessert) 214.
Phtalsäure, Löslichk. in Aether und Alkohol (Bourgoin) 243. — Synthese (Guyard) 808.
Phtalylessigsäure, Derivate (Gabriel u. Michael) 149. 534.
Phtalylmonobromessigsäure (Gabriel u. Michael) 149.
Phtalylpropionsäure, Derivate (Gabriel und Michael) 534. 756.
Physostigmin (Hesse) 549.
Phytosterin (Hesse) 549.
Pikramid, Einw. v. Schwefelammonium (Norton u. Elliott) 229. — Doppelverbindungen dess. (Mertens) 456.
Pikrosclerotin (Dragendorff) 125.
Pilocarprin (Gerrard) 432.
Pimelinsäure, Synthese (Bauer u. Schuler) 69. 100. 722.
Pinakoline (Thörner u. Zincke) 179. 679.
Pinakone (Thörner u. Zincke) 179. 679.
Piperonylsäure (Jobst u. Hesse) 534.
Plastilina (Giesel) 250. (v. Wagner) 496.
Platin, galvan. Polarisation dess. in Wasser (Exner) 337. — Auflösung in Schwefelsäure (Scheurer-Kestner) 442. — Verbindungen dess. (Cochin) 535. — Verh. beim Erhitzen (Deville u. Debray) 632.
Platingefässe, Ausbessern ders. (Garside) 666.
Platinirung auf galvan. Wege (Böttger) 523.
Platinoxyduloxyd (Jörgensen) 212.
Platinsalmiak, Lösungsmittel für dens. (Böttger) 786.
Platinschwamm, Einwirkung auf Gasgemenge (Tommasi) 483.

Platojodnitrite (Nilson) 482.
Platonitrite (Nilson) 211.
Platonitrosylsäure (Nilson) 211.
Polarimeter, neues (Laurent) 449.
Polarisationselement (Böttger) 574.
Pollucit von Elba (Rammelsberg) 216.
Polyjodide (Johnson) 316. 453.
Polythymochinon (Liebermann) 132.
Ponsselion (Thompson) 344.
Porotypie (Böttger) 573.
Porzellan, japanesisches (Gümbel) 366.
Propenylphenylendiamin (Wundt) 456.
Propionitril, Einw. von Salzsäure u. Alkokol (Pinner u. Klein) 690.
Propiophenoncarbonsäure (Gabriel u. Michael) 535.
Propylen, Oxydation dess. (Zeidler) 676.
Propylenglykol (Flawitzky) 611.
Propylglykol, Darstellung (Hartmann) 227. (Hanriot) 469. — Verh. bei höherer Temperatur (Linnemann) 454.
Propylphenylaceton (Portier) 678.
Propylpyrogallussäure (Hofmann) 247.
Propylsalpetrige Säure (Chancel) 532.
Protalbin (Danilewsky) 633.
Ptoteinstoffe, directe Bestimm. in Futtermitteln (Wagner) 234.
Protocatechureihe, Glieder ders. (Tiemann) 406.
Protocatechusäure, Oxydationsproducte (Gruber) 341. 724.
Protocatechusäuren, methylirte, Abkömmlinge ders. (Matsmoto) 230.
Protoplasma der Erbse (Tanal) 598.
Pseudaconin (Wright u. Luff) 215.
Pseudocumenol (Reuter) 179.
Pseudocumolsulphonsäure, Constitution (Reuter) 179. — Derivate (Radloff) 179.
Pseudopurpurin (Rosenstiehl) 325.
Puddeln, Fortschritte in dems. (Dürre) 489.
Puddelofen, Danks' 719.
Purpurin (Diehl) 197. (Schunck und Roemer) 308. — künstliches, Bedeutung dess. für die Färberei u. Druckerei (Dupuy) 698.
Purpuroxanthincarbonsäure (Rosenstiehl) 133. (Schunck u. Roemer) 308.
Pyren (Hintz) 132.
Pyridincarbonsäure (Laiblin) 183.
Pyrogallussäure, Aethyläther ders. (Hofmann) 436.
Pyrogallussäureäther, Farbabkömmlinge dess. (Hofmann) 691.
Pyromekonsäure (Ost) 787.
Pyrophosphorit (Shepard) 166.
Pyrotraubensäure, Verbindungen ders. mit den Sulphiten der Alkalien u. alkal. Erden (Clewing) 499.
Pyrotritarsäure (Harrow) 611. 707.
Pyroxanthin (Hill) 323.
Pyrrol, Derivate u. Constitution (Bell) 3. 303. — Bildung aus Zuckersäure (Bell und Lappe) 49.
Quars, künstl. Darstellung (Hautefeuille) 466. — Verh. zu Phosphorsalz (Laufer) 489.
Quebracho, ein neues Gerbmittel 224.
Quecksilber, volumetr. Bestimmung (Tuson und Neison) 184. — Hervorrufung rotatorischer Bewegungen dess. (Böttger) 560. — elektrolytische Bestimmung (Clarke) 665. — Nachweis im Harn mittels Messingwolle (Färbringer) 726.
Quecksilberbergwerk von Almaden (Ernst) 823.
Quecksilbercommutator, neuer (Giltay) 274.
Quecksilberhüttenprocess (Patera) 458.
Quecksilberluftpumpe (Neesen) 465.
Quecksilberoxyd, gelbes 559.
Quelle, warme, zu Assmannshausen (Fresenius) 217. — zu Marpingen (Vohl) 472.
Quellen, warme, die zu Schlangenbad (Fresenius) 536.
Quercit, ein fünfsäuriger Alkohol (Homann) 194. — Verbindungen dess. (Prunier) 213. — Einw. von kaustischem Kali (Prunier) 562. 722.
Quercitan (Prunier) 213.
Radiometer, Crookes' (Hankel) 129. (Riecke) 145.
Rainfarnöl (Bruylants) 40. 324.
Rauchgase, Untersuchung ders. (Fischer) 235.
Reactionen, chemische, Mechanismus derselben (Berthelot) 1.
Reibungsströme (Schering) 449.
Reifen, das, der Trauben (Pierre u. Magnien) 249.
Resonanz in Hohlräumen (Wand) 481.
Resorcin, Einw. von Salzsäure (Barth u. Weidel) 373. — Einw. von Sulphurychlorid (Reinhard) 581. — Einw. von Oxalsäure (Gukassianz) 597. — Pentahalogenverbindungen desselben (Claassen) 679.
Resorcinfarbstoffe (Binschedler und Busch) 830.
Resorcindialdehyd (Tiemann u. Lewy) 150.
Resorcylaldehyd (Tiemann u. Lewy) 150.
Reten, Dampfdichte (Knecht) 100.
Rhabarber, Analysen dess. (Dragendorff) 265.
Rhabdophan (Lettsom) 489.
Rhamnotin, Formel (Liebermann u. Hörmann) 710.
Rhamnodulcit (Liebermann u. Hörmann) 503.
Ricinusöl, Destillation im Vacuum (Krafft) 69.
Röstöfen für Schwefelkies u. Zinkblende (Hasenclever) 285.
Roggen, Beziehungen des Kornansatzes bei der Reife dess. (Orth) 821. — Reifen dess. (Müntz) 819.
Roheisen, phosphorhaltiges, Verh. beim Puddeln (v. Kerpely) 352.
Rohzucker, isomere, Constitution (Berthelot) 179. — Spec. Drehung dess. (Tollens) 787.
Rohzucker, Zusammensetzung (Strohmer) 168.
Rosanilin (Fischer) 214. (E. u. O. Fischer) 373. 564. (Caro u. Graebe) 564.
Rose, Zusammensetzung der Asche ders. (Andreasch) 757.
Rosolsäure (Erhart) 88. (Caro u. Graebe) 564. — Zur Geschichte ders. (v. Wagner) 518.
Rothwein, Bereitung (Kernlter) 784.
Rubidium, Verbindungen dess. (Godeffroy) 162.
Rubidiumdioxalat, Darstellung (Stolba) 331.
Rubin, künstl. Darst. dess. (Fremy u. Feil) 10.
Rübenzuckermelasse, Chem. Constitution (Gunning) 791.
Ruthenium, Verhalten beim Erhitzen (Deville u. Debray) 682.
Sabadillsamen, Alkaloide dess. (Hesse) 548.

Saccharimeter, neues (Laurent) 449.
Saccherose, geschmolzene glasige (Moriu) 435.
Säureamide, Einw. von Fünffach-Schwefelphosphor (Bernthsen) 341.
Säureanhydride, Bildung (Anschütz) 37. — Einw. auf wasserfreie Basen (Solvay u. Lucian) 97.
Säurebildung im Organismus (Maly) 56.
Säurecyamide (Mertens) 277.
Säureimidchloride (Wallach u. Gossmann) 436.
Safranin, Absorptionsspectrum dess. (Landauer) 785.
Sake, das alkohol. Getränk der Japaner (Korschelt) 775.
Salbeiöl, ätherisches (Muir u. Sugiura) 5.
Salicin, Elektrolyse (Coppola) 615.
Salicylgase (Bruns) 687.
Salicylsäure, Anwendung zum Conserviren des Weines (Nessler) 14. — Löslichk. in Aether und Alkohol (Bourgoin) 243. — Lösungen (Vulpius) 294. — Verh. zu Borax u. Borsäure (Jahns) 389. — Verbindungen ders. mit Alkalien (Hoffmann) 406. — Löslichk. in Wasser (Ost) 421. — künstl. Darstellung (Kolbe) 478. — Wirkung anhaltenden Genusses derselben (Kolbe) 583. — Löslichkeit (Bourgoin) 682. — natürliche u. künstliche (Williams) 688. — Einfl. ders. auf die Keimung (Heckel) 773. — Bitter schmeckende Mischung ders. mit Borax oder Borsäure (Hager) 784.
Salicylsäureglycerinäther (Göttig) 4.
Salmiak, Verh. dess. im Organismus (Munk) 682.
Salpeter, Bildung im Boden (Storer) 716.
Salpetersäure, Bestimm. (Lunge) 311. (Leeds) 634. (Grete) 711. (Eder) 726. — Gewinnung ders. (Molloy u. Warren) 400.
Salpetersäuremonhydrat, Schmelzpunkt (Berthelot) 145.
Salpetrige Säure, Bestimmung (Lunge) 311. (Preusse u. Tiemann) 391. — Reagens für dies. (Griess) 391. — Darstellung 705.
Salze, feste, elektrolytische Ströme durch dies. (Gross) 33.
Salzlager bei Aschersleben (Ramdohr) 607.
Salzlösungen, Dampfspannung u. Erstarrungspunkt (Raoult) 626.
Salzsäure, freie, Entstehung im Organismus (Maly) 61. — Darst. aus Chlorcalcium und Chlormagnesium (Solvay) 336. — Einw. auf verschiedene Salze (Thomas) 627.
Samarskit, Zusammensetzg. (Rammelsberg) 135.
Saphir, künstl. Darst. (Fremy u. Feil) 10.
Sauerstoff, Condensation dess. (Cailletet) 35. (Pictet) 35. 322. — flüssiger, Dichte dess. (Dumas) 68. (Pictet) 68. — Bestimmung des in Wasser gelösten (König u. Mutschler) 71. — Gegenw. desselben in metallischem Silber (Dumas) 138. 611. — relative Verwandtschaft zu Wasserstoff und Kohlenoxyd (Horstmann) 146. — Gegenw. auf der Sonne (Schuster) 209. — Affinitäten desselben zu den Halogenen (Berthelot) 251. — Schwefelkohlenstoff-Licht, Anwendg. in der Photographie (Lossen) 312. — Einw. auf die Haloidverbindungen des Aluminiums (Berthelot) 313. — Einw. auf die Haloidverbindungen des Phosphors u. Arsens (Berthelot) 327. — Einw. auf die Haloidverbindungen des Zinns, Siliciums und Bors (Berthelot) 376. — Gewinnung aus der atm. Luft (Treutler) 479. — Wirkung dess. auf Gewebestoffe (Bert) 587. — Spectrum desselben (Schuster) 641.
Scammoniumharz, Extraction dess. (Perret) 71.
Schallgeschwindigkeit, Bestimmung (Szathmari) 97.
Schaumwein, Bereitung (Hennig) 110.
Schierling im Anis (Poehl) 108.
Schiessbaumwolle, Verfahren, dieselbe dauerhafter und minder gefährlich zu machen (Muencke) 576. — Fabrication (Davey) 640.
Schmelzpunkte, hochliegende, Bestimm. ders. (Anschütz und Schultz) 35. (Carnelley und Williams) 594. (Carnelley) 498. 594.
Schmelzungswärme, Bestimm. (Berthelot) 178.
Schmiedeeisen, directe Darstellung (du Puy) 620. (Siemens u. du Puy) 808.
Schmieröle, Prüfung ders. (Deite) 558.
Schönbornsquelle bei Kissingen (v. Gorup-Besanez) 616.
Schrift, Wiederherstellung unleserlich gewordener (v. Bibra) 256.
Schwalbenkoth, Analyse (Guyot) 335.
Schwefel, Bestimmung (Weidel u. v. Schmidt) 54. — Berechnung des beim Bleikammerprocess verbrannten (Lunge) 136. — Gewinnung aus Schwefelerzen und den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabrication (Gerlach) 192. — von Swoszowice (Nawratil) 281. — quant. Bestimm. im Leuchtgase (Poleck u. Biefel) 331. — quant. Bestimmung (Falberg u. Iles) 599. — Wiedergewinnung aus den Sodarückständen (Hewitt) 352. — Einw. von Brom (Hannay) 514 609. — Dampfdichte dess. (Troost) 514. — prismatischer (Barilari) 657. — Vertheilung dess. im Eisen (Kern) 697. — Löslichk. dess. (Vulpius) 699. — Gewinnung mit überhitztem Wasserdampf (Gerlach) 814.
Schwefelammonium, Dampfdichte dess. (Salet) 433.
Schwefelcyanammonium, Anwendung in der Maasanalyse (Volhard) 156.
Schwefelkies, Vork. im Sanuthale (Riedl) 103. — Vork. im Ischler Salzberge (Aigner) 583.
Schwefelkohlenstoff, quant. Bestimmung (Grete) 151. von Swoszowice (Nawratil) 281. (Winkler) 568. — Einw. von Jodtrichlorid (Hannay) 580.
Schwefelkohlenstofflampe zur Desinfection von Kellern etc. (Koenig) 305.
Schwefellauge, aus den Sodarückständen gewonnene (Lunge) 360.
Schwefelmilch, Rolle ders. in der Färberei (Reimann) 54. — Rolle ders. beim Färben von Eosin auf Wolle (Reimann) 319.
Schwefelnatrium, Darstellung (Welton) 288.
Schwefelsäure, Bestimm. in Wässern (Haubst) 54. — Apparat zur Concentration ders. (de Hemptinne) 152. — Concentrationsapparat (Kalbfleisch) 480. — Siedepunkte ders. bei verschiedener Concentration (Lunge) 260. — Dichtigkeitsmaximum einer wässrigen Lösung ders. (Kohlrausch) 305. — Zusammensetzung

ders. in den Denitrirungsthürmen (Davis) 360. — Reinigung (Kechnie und Gentles) 816.
Schwefelsäureäthylester (Stanpnewsky) 339.
Schwefelsäureanhydrid, Bildung beim Rösten v. Schwefelkies (Lunge u. Salathe) 41.
Schwefelsäureconcentrationsapparate 416.
Schwefelsaures Kalium, Gewinnung aus Kieserit u. Chlorkalium (Borsche) 48.
Schwefelthermen zu Baden, Analyse (Schneider u. Kretschy) 472.
Schwefelwasserstoff, Bestimm. in Mineralwässern (Wittstein) 53. Verhalten gegen Kohlensäure bei heller Rothgluth (Köhler), 193.
Schweflige Säure, Ausnutzung in d. Blende-Rostgasen 96. — Zersetzung conc. alkohol. Lösungen ders. bei höherer Temp. (Pagliani) 194. — Darstellung (Parnell) 784.
Schwerspath, Nachw. im Mehle (Böttger) 639.
Sclerotinsäure, Darstellung (Dragendorff) 125.
Seife, thonerdehaltige (Kempe) 48. — phosphors. Natron enthaltende, Darstellung (Funk und Eltze) 464.
Selen, elektr. Leitungsfähigkeit (Siemens) 129. — galvanischer Leitungswiderstand (Forssmann) 129.
Selenocyanate (Clarke) 658.
Senföle, Entstehung (Rudneff) 502.
Sesquioxyde, metallische, Verbindungen ders. untereinander (Etard) 530.
Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten (Gernez) 481.
Siedepunkt, absoluter (Ladenburg) 449. — Apparat zur Bestimm. ders. (Berthelot) 162. — Bestimmung ders. (Handl u. Pribram) 205. (Jones) 227. (Carnelley u. Williams) 498.
Silber, Extraction dess. (Kröncke) 42. — metallisches, Gehalt dess. an Sauerstoff (Dumas) 138. — Production in Norwegen (Weltz) 360. — Abscheidung geringer Mengen aus Kupferlösungen (Mayer) 384. — Gewinnung auf nassem Wege (Drouin u. de Torres) 704.
Silberdithionat (Baker) 17.
Silberlegirungen, quant. Unters. ders. (v Jüptner) 695.
Silbernatriumdithionat (Baker) 17.
Silbersalze, organische, Volumverhältnisse ders. (Schröder) 17. — Löslichkeitsverhältnisse (Eder) 280.
Silberschwamm (Böttger) 786.
Silberultramarin (Heumann; Philipp) 37.
Silberwaaren, Reinigung (Artus) 640.
Silicate, krystallisirte, künst. Darst. (Fremy und Feil) 10. — Analyse dess. mittels Bleioxyd (Bong) 167.
Silicium, Zustand dess. im Bessemerstahle (de Koninck u. Ghilain) 602.
Siliciummetalle, Erzeugung ders. (Hollway) 448.
Siliciumverbindungen, in den Pflanzen vorkommende (Lange) 458.
Sipylit, ein neues Niobmineral (Mallet) 7.
Soda, Fabrication (Weldon) 109. (Condy) 368. (Gutzkow) 400. (Gerlach) 400. (Cloëz) 552.
Specifisches Gewicht, Bestimmung (Clarke) 705. (Plettner) 738.
Specifische Wärme, Messung ders. bei Flüssigkeiten (Berthelot) 161. — die, thierischer Gewebe (Rosenthal) 578.
Spectralanalyse, quantitative (Hüfner) 225. — (Vierordt) 344.
Spectren, die, verschiedener Stoffe, Umwandlg. ders. (Vogel) 370. — der chem. Elemente und ihrer Verbindungen (Ciamician) 481. — von Gasen und Dämpfen, Einfl. der Dichte und Temperatur auf dies. (Ciamician) 689.
Spectrophotometer, neues (Hüfner) 225.
Spectroskop mit gerader Durchsicht (Thollon) 241. 225.
Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle (Vogel) 465.
Speisen, kupferhaltige (Holdermann) 616.
Sperma, Prüfung auf dass. (Longuet) 790.
Spiegel, Herst. auf elektr. Wege (Wright) 267.
Spiegeleisen, Bestimm. von Mangan in dems. (Riley) 359.
Sprengmittel, neue (Schwarz) 104. (Cahue u. de Soulages) 112. (Judson) 272. (Fahnejelm) 304.
Spritzflasche (Bayley) 337.
Spüljauchenrieselung bei Paris (Müller) 616.
Städtereinigung (Fischer) 361.
Stärke (Musculus und Gruber) 563. 645. — Bildung in den verdunkelten Blatttheilen der Feuerbohne (Böhm) 53 — Einw. von Speichel- und Pankreasferment (v. Mering u. Musculus) 279.
Stärke, Bildung in den Chlorophyllkörnern bei Abschluss des Lichtes (Böhm) 684. — Bestimmung im Papiere (Wurster) 727. — Einw. von verdünnter Schwefelsäure (Salomon) 802.
Stahl, directe Darstellung (v. Ehrenwerth) 105. (du Puy) 620. (Siemens und du Puy) 808. — Herstellung und Bearbeitung (Tschérnoff) 312. — Fabrication (Bell) 382. — Bestimmung des Phosphorgehaltes (Riley) 440. — Classification 523. — zur Theorie dess. (Williams) 590.
Stahlgüsse, dichte (Köhler) 54. (Gantier) 266.
Stearinsäure, Bestimmung (David) 568.
Stearolsäure, Oxydationsproducte (Limpach) 194.
Steine, künstliche, Darstellung (Zerstkow) 868.
Sterengesetz (Schröder) 579. 594.
Stickgas, Darstellung (Böttger) 671.
Stickoxyd, flüssiges (Cailletet) 35.
Stickoxydul, Salze dess. (Menke) 609. 690. — physiologische Wirkungen dess. (Goltstein u. Zuntz) 616.
Stickstoff, Abscheidung aus der atmosphär. Luft (Harcourt u. Lupton) 2. — Condensation dess. (Cailletet) 68. — Reaction dess. mit Wasser (Berthelot) 162. — Fixation durch organische Substanzen (Berthelot) 177. — Bestimm. in Pflanzeneiweisskörp. (Ritthausen u. Settegast) 217. — Bestimm. bei Pflanzenanalysen (Sestini) 634. — Gleichzeit. Bestimm. mit C und H (Hempel) 726. — Wie viel ist der Culturpflanze zu liefern? (Thaer) 804.
Stickstoffmagnesium, Bildung (Mallet) 657.
Stilben, Dampfdichte (Knecht) 100.
Storax, flüssiger, Verbindungen dess. (v. Miller) 5.

Strontian, krystallisirtes (Brügelmann) 95. 575. — Flüchtigkeit dess. (Mallet) 147.
Strychnin, Zersetzungsproducte dess. (Schiff) 614. — Einw. von Barytwasser (Gal u. Etard) 693. — Verh. zu Jodsäure (Selmi) 696.
Styrol (v. Müller) 709. — Rotationsvermögen (Berthelot) 113. — Polymere dess. (Krakau) 632.
Styrolenalkohol (Breuer u. Zincke) 680.
Sublimationstemperatur gewisser Alkaloide (Blyth) 457.
Sulphate (Étard) 785. — Einw. von Salzsäure auf dies. (Prescott) 2. — Darstellung (Best u. Morris) 368. — Lösungswärme (Thomsen) 449. — Bestimm. in den Wässern (Houzeau) 648. — Einw. von trockenem Chlorwasserstoffgas (Hensgen) 786.
Sulphhydantoinsäure (Maly) 4.
Sulphide, Dissociation ders. (de Clermont und Frommel) 353. 690.
Sulphite, Bestimm. (Grossmann) 567.
Sulphobenzid (Beckurts u. Otto) 324.
Sulphobenzolsäuren, gebromte (Limpricht) 263.
Sulphocarbamidoessigsäure (Maly) 4.
Sulphocarbamilid, Einw. von α-Dinitrochlorbenzol (Willgerodt) 373.
Sulpohydantoine, substituirte (Meyer) 51.
Sulphomilchsäure (Böttinger) 706.
Sulphone, aromatische (Michael u. Adair) 196.
Sulphoparabrombenzoësäure (Cöttinger) 278.
Sulphophenylhydrur, Synthese (Friedel und Crafts) 516.
Sulphotoluid (Beckurts u. Otto) 324.
Sulphoxybenzoësäure, Behandlung mit schmelzendem Kali (Remsen) 214.
Sulphurylchlorid, Verh. geg. Anilin u. Anilide (Wenghöffer) 264.
Sylvanit, Analyse (Jennings) 136.
Tabak, Analysen verschied. Sorten (Ricciardi) 663.
Tanacetylhydrür (Bruylants) 40.
Tanacetylnatriumsulphid (Bruylants) 40.
Tangentenbussole zum Gebrauche f. Vorlesung. (Buff) 465.
Tannin, Natur dess. (Freda) 263. — Verwendg. dess. bei Trinkwasseranalysen (Böttger) 606.
Tannine (Paul u. Kingzett) 196.
Tantalit (Smith) 280.
Tartronsäure (Demole) 3. — Darst. (Petrieff) 293.
Taschenlöthrohr (Casamajor) 626.
Taurocyamin (Dittrich) 739.
Tellurerze (Genth) 151. — Analyse (Jennings) 135.
Temperatur photometrische Bestimmung (Kollmann) 72. — mittlere d. Atmosphäre (Frölich) 321. — Einfl. ders. auf das galvan. Leitungsvermögen der Flüssigkeiten (Exner und Goldschmied) 533. — niedrige Messung derselben (Berthelot) 641.
Temperaturregulator, neuer (d'Arsonval) 65. — (Andreae) 625.
Terbium (Delafontane) 594.
Tereben (Hager) 52.
Terpene, Constitution (Armstrong) 117. — (Tilden) 118. 408. — (Wright) 118.
Tetranitrodiphenylharnstoff, Einw. von Kaliumhydrat (Losanitsch) 693.
Tetranitrophenylsulphid (Beilstein und Kurbatow) 70.
Tetranitroxysulphobenzid (Annaheim) 724.
Tetraphenyläthan, Darst. u. Eigenschaften (Engler) 477.
Thalliumchlorid, spec. Gewicht (Roscoe) 594.
Thalliumcyanür, Doppelsalze (Fronmüller) 178.
Thalliumplatincyanid (Friswell u. Greenaway) 87.
Thalliumtrioxyd, Gewinnung und Eigenschaften (Böttger) 271.
Thaumasit, eine neue Mineralspecies (Nordenskiöld) 662.
Thee, Analyse dess. (Eber) 601.
Theobromin (Dragendorff) 582.
Theobrominsäure (Kingzett) 49.
Thermochemie, Fundamentalgrössen (Berthelot) 178. — Einleitung in dies. (Rühlmann) 654.
Thermochemische Untersuchungen (Thomsen) 793.
Thermometer, zur Geschichte ders. 431.
Thermosäulen, elektromotorische Kraft u. innerer Widerstand (Beetz) 145.
Thiacetanilid (Leo) 117.
Thialdehyde (Klinger) 88. 533.
Thialdin (Guareschi) 644.
Thiamide, substituirte (Leo) 117. — Die einbasischer organischer Säuren (Bernthsen u. Trompetter 787.
Thioacetanilid (Simpson) 230.
Thiobenzanilid (Leo) 117.
Thiobenztoluidid (Leo) 117.
Thioformamid (Hofmann) 230.
Thioformanilid (Hofmann) 229.
Thioharnstoff, Sulphinverbindungen desselben (Bernthsen u. Klinger) 323.
Thionate (Baker) 17.
Thiooxybuttersäure (Duvillier) 131.
Thiooxyvaleriansäure (Duvillier) 131.
Thioverbindungen, organische (Wallach u. Bleibtreu) 709.
Thon, essbarer von Neu-Seeland (Muir) 7. — von Grossalmerode, Zusammensetzg. (Bischof) 697.
Thonerdepräparate, Darstellung 288.
Thymol, Derivate (Barth) 371. — als Antisepticum (Ranke) 562. — Einfl. auf die Keimung (Heckel) 773.
Thymoloxycuminsäure (Barth) 371.
Thymolsäure (Barth) 371.
Thymooxycuminsäure (v. Barth) 692. 709.
Titanoxyd, Einw. auf kohlensaures Kali (Mills u. Wilson) 627.
Tolandiamidobenzoësäure (Ladenburg) 673.
Tolidine, die drei isomeren (Goldschmidt) 709.
Tolubenzaldehydin (Ladenburg) 373.
Tolufurfuraldehydin (Ladenburg) 373.
Toluidin, Verbindung mit Nickel- und Kobaltchlorür (Lippmann u. Vortmann) 680.
Toluidine, Oxydation ders. durch Kaliumpermanganat (Hoogewerff u. van Dorp) 614.
Toluol, Einw. v. $CCOCl_2$ bei Gegenw. von Chloraluminium (Ador u. Crafts) 100. — directe Verbindung mit Sauerstoff und Schwefel (Friedel u. Crafts) 372.
Toluoldisulphosäure, Dorivate (Brunner) 691.
Toluoldisulphoxyd, Bildung u. Constitution (Pauly u. Otto) 131.

Telephonie (Siemens) 609.
Terpentinformeln (Armstrong) 709.
Terpentinöl, Destillation durch eingeleit. Wasserdampf (Naumann) 20.
Terpilen, Bildung aus Valerylen (Bouchardat) 818.
Terpin (Tilden) 422. 597.
Terpinol (Tilden) 422. 597.
Tetrachloräther, Verh. geg. Cyankalium u. alkahol. Kali (Busch) 806. — Abkömmlinge (Paternò) 434.
Tetradekan (Cloëz) 38.
Tetramethyläthylen (Pawlow) 838.
Tetramethyläthylenglykol, Einw. von Schwefelsäure (Pawlow) 611.
Tetramethylbenzol (Friedel u. Crafts) 581.
Toluylsäure, p- (Ador u. Crafts) 101.
Toluylsulphhydantoin (Meyer) 51.
Tolylhydantoinsäure (Schwebel) 565.
Tolylketon, p- (Ador u. Crafts) 101.
Tonhöhe, die einer Stimmgabel in einer incompressiblen Flüssigkeit (Auerbach) 145.
Torfgas (Rinman) 424.
Toxicologie (Poleck u. Biefel) 834.
Trauben, Reifen ders. (Haas) 700.
Traubensäure (Städel) 771.
Traubenzucker, Reactionen dess. (Müller) 250. — Verbindungen mit Kupferoxydhydrat (Müller u. Hagen) 707. — Verbindgn. m. Kupferoxyd u. Kali (Müller u. Hagen) 707.
Triamidophenol, Einw. von Brom (Weidel und Gruber) 20.
Tribenzhydroxylamin, Modificationen dess. (Lehmann) 456.
Tribrommilchsäure (Wallach u. Reincke) 116.
Tricarballylsäure, Synthese (Miehle) 195.—Vork. im Rübensafte (v. Lippmann) 421.
Trichloracetal (Byasson) 611.
Trichloressigsäureanhydrid (Clermont) 228.
Tridekan (Cloëz) 38.
Tridymit, künstliche Darstellung (Hautefeuille) 465. — Opt. Vrh. u. Krystallform (v. Lasaulx) 725.
Triisobutylamin (Sachtleben) 435.
Trimethylcarbinamin (Rudneff) 516.
Trimethylcarbinol, Verh. zu wasserfreier Oxalsäure (Cahours u. Demarçay) 405.
Trimethylenbromür (Bogomoles) 611.
Trimethylglyceramin (Hanriot) 501.
Trimethylsulphin, Salze dess. (Blaikie u. Brown) 888.
Trimethylsulphinjodür (Klinger) 8.
Trinitrobenzol, Additionsproducte dess. (Hepp) 596.
Trinitronaphtol (Ekstrand) 197.
Trinitrophloroglucin (Benedikt) 324. 724.
Trinitrosophloroglucin (Benedikt) 324. 724.
Trinkwasser, Analyse (Mills) 167. 344. — Das Husum's (Kross) 536. — Conservirung durch Salicylsäure (Schiff) 695.
Trioxychinon (Diehl u. Merz) 631.
Triphenylmethan (Fischer) 709.
Triphenylmethanchlorid, Const. d. daraus durch Abspaltung von HCl entstehenden Kohlenwasserstoffs (Hemilian) 457.
Trisulphonäthylstickoxyd (Königs) 888.
Trisulphooxybensoësäure (Kretschy) 324. 724.
Trockenapparat (Crespel) 400.
Türkischrothfärberei, Darst. einer die Weissbäder ersetzenden Beize (Müller-Jacobs) 768.
Tyrosin, Vork. dess. im thierischen Organismus (Huber) 810.
Ueberchlorsäure, Neutralisationswärme dersel. (Berthelot) 89 641. 153. 609. — chem. Wirkung des elektr. Effluviums auf dies. (Berthelot) 201.
Ultramarine (Guimet) 147. (Hoffmann) 738. — — künstliches, Bildung (Plicque) 84. — Farben dess. (Guimet) 85. — grünes und blaues (Philipp) 274. — violettes, Darstellung (Zeltner) 320. — Zersetzung durch Kohlensäure (Suguira) 530. — Darstellung (de Forcrand u. Frommel) 657.
Ultramarinfarbe, rothe (Zeltner) 176.
Undecan (Cloëz) 38.
Undecolsäure (Krafft) 676.
Undecylensäure (Becker) 676.
Unipolarität (Meyerstein) 259.
Universalcompensator (Beetz) 145.
Unterphosphorsäure (Salzer) 738.
Untersalpetersäure, Dampfdichte (Troost) 177. 513.
Unterschwefligsaures Natron, Darst. (Powell u. Atkins) 272. — Reagentien auf dass. (Haugk) 583.
Uranoxyd, Trennung von Eisenoxyd (Burcker) 453.
Uranoxydammoniak, kohlensaures, Darstellung (Burcker) 453.
Urechitin (Bowrey) 437.
Urechitis suberecta, giftiges Princip ders. (Bowrey) 437.
Urechitoxetin (Bowrey) 437.
Urechitoxin (Bowrey) 437.
Urethanbenzoësäure (Wachendorff) 421.
Urmaasse, Stoff dazu (Mohr) 737.
Urobilin (Disqué) 711.
Valeriansäure, inactive (Schmidt u. Sachtleben) 659.
Valerylcyamid (Mertens) 277.
Valerylen, aus käuflichem Amylen (Eltekoff) 86. — Umwandlung in Terpilen (Bouchardat) 818.
Vanadin in amerikanischen Hämatiten (Stillwell) 135. — in amerikanischen Magnetiten (Wals) 135. — Gewinnung aus den Uranerzen (Patera) 137. — Fluorverbindungen dess. (Baker) 658. 771.
Vanadpentoxyd, Sulphate (Gerland) 194.
Vanadtetroxyd, Sulphate dess. (Gerland) 147.
Vanillin, Darst. aus Nelkenöl (Tiemann) 128. — künstl. Darstellung (Haarmann) 576. — Auffindung in der Siambenzoë (Jannasch u. Rump) 711.
Vanillodiacetonamin (Heints) 754.
Varech, Analysen (Bode) 137.
Variscit von Arkansas, Krystallform (Chester) 280.
Veratrin (Wright u. Luff) 633.
Verbandsmittel, antiseptische (Brans) 687.
Verbrennung, unvollständige (Meyer) 116. — der Gase (Schützenberger) 241. 822.

Verbrennungswärme (Berthelot) 17.
Verdampfungswärme von Flüssigkeiten (Berthelot) 161.
Vernickelung (Kayser) 127. — galvanische (Unwin) 448.
Versilberung (Roseleur) 143.
Vinyläthyläther (Wislicenus) 500.
Vinylanethol (Perkin) 86.
Vinylbromür, Polymerisation dess. durch das Licht (Lwow) 628.
Vinyldiacetonamin, Entstehung (Heintz) 262.
Violacein (Liebermann) 568.
Violanilin, Einw. von Baryt auf Sulphoderivate dess. (Girard) 163.
Violet, Darstellung (Nölting u. Reverdin) 697.
Vitriolöl, Bestimm. der Stickstoffsäuren in dems. (Davis) 311.
Vogeleierschalen, Färbungen (Liebermann) 375.
Volumchemische Studien (Ostwald) 260.
Vorlesungsversuch: über Ammoniaksodafabrition (Hallock) 17. — über den Nachweis der Blausäure (Böttger) 67. — über Entzündung von Knallgas (Schiff) 82. (Remsen) 227. — über Flammenreaction der Borsäure (Gilm) 418. — zur Demonstration des Unterschiedes des hydrostatischen u. hydraulischen Druckes (Wallentin) 545.
Waage, altägyptische (Wiedemann) 259.
Wachs, Prüfung dess. (Hager) 87.
Wärme, beim Mischen von Wasser u. Schwefelsäure frei werdende (Berthelot) 2.
Wärmecapacität der Mischungen von Methylalkohol u. Wasser (Lecher) 1.
Wärmeentwicklung durch Drehen von Molecularmagneten (Herwig) 497. — durch Drehen von elektrolytischen Molecülen (Herwig) 498. — beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure (Berthelot) 657.
Wärmeerzeugung durch Ammoniumnitrat (Böttger) 560.
Wärmeleitungsfähigkeit der Gesteine u. Hölzer (Lees) 321.
Wärmetheorie, aktinische, Grundzüge derselben (Puschl) 417. — mechanische, Probleme ders. (Boltzmann) 577.
Wäsche, Zeichnen ders. (Hager) 408.
Wasser, specifische Wärme (Wüllner) 13. — Bestimm. in Silicaten (Sipöcz) 104. — Absorption durch die Pflanzenwurzeln (Vesque) 165. — festes (Guthrie) 351. — chemische Technologie (Fischer) 415. — Aufbereitung der aus Wollwäschereien u. Walkmühlen herrührenden (Neumann) 496. — Elektrolyse dess. (Exner) 513. — magnesiahaltiges, Reinigung (Günsberg) 584. — Reinigung dess. (Bohlig) 599. — Verdunstung aus dem Boden (Haberlandt) 830.
Wasseranalyse (Leeds) 634.
Wasserglas (Meyer) 281.
Wasserglaslösung, concentrirte (Claus und Lowndes) 256.
Wasserluftpumpe (Schorer) 593.
Wasserpflanzen, Respiration derselben (Barthélemy) 87.
Wasserstoff, Bestimmung in organ. Substanzen (Kopfer) 54. — Darst. (Varenne u. Hebré) 67. (Giffard) 296. — Condensation dess. (Cailletet) 68. (Pictet) 83. 322. — Reductionswirkungen dess. (Tommasi) 83. — Selbstentzündung dess. (Hofmann) 351. — Bestimmung (Bunte) 567. — occludirter u. nascirender, Wirkungen dess. (Gladstone u. Tribe) 579. — Occlusion dess. im Kupfer (Johnson) 658. — Gleichzeit. Bestimm. mit C u. N (Hempel) 726.
Wasserstoffplatinchlorid, Verhalten gegen Silbernitrat (Jörgensen) 212.
Wasserstoffsuperoxyd, Bildung bei der Elektrolyse (Berthelot) 153. — atmosphärisches (Schöne) 353. 465. 530. (Kern) 544. — Auftreten dess. beim Verpuffen eines Gemisches von Wasserstoff- u. Sauerstoffgas (Böttger) 574. — Experimentaluntersuchungen (Schöne) 594. 673. — Bildung bei der Elektrolyse (Berthelot) 609.
Weiden, chem. Bestandtheile ders. (Johanson) 615.
Wein, Conserviren desselben durch Salicylsäure (Nessler) 14. — alter, Zusammensetzg. (Berthelot) 42. — Untersuchung verschiedener Sorten (Buchner) 89. — Verfälschung dess. (Neubauer) 327. 736. (v. Lepel) 698. — Bestimm. des Weingeist- u. Extractgehaltes (Hager) 415. — Weinsteingehalt (Buchner) 489. — „umgeschlagener" (Gautier) 503. — Farbstoffe dess. (Gautier) 601. — Unters. dess. (Claus) 618. — eisenhaltiger Farbstoff des rothen (Gautier) 634. — Klärung und Conservirung desselben (Weigert) 702.
Weingrünmachen neuer Fässer (v. Bibra) 282.
Weinsäure, Löslichkeit in Aether und Alkohol (Bourgoin) 243. — pyrogenes Derivat ders. (Bourgoin) 307.
Weinstein, roher, Bestimm. des weins. Kalkes (Scheurer-Kestner) 423.
Weinsteinsaures Eisen, pyrophorische Eigenschaften dess. (Böttger) 573.
Weissud mit Silber (Roseleur) 143.
Weizen, Unterscheidung des geölten von nicht geöltem (Himly) 715.
Werkblei, Reinigung u. Entsilberung (Roswag u. Geary) 367. — Entsilbern und Raffiniren dess. durch Elektrolyse (Keith) 808.
Wetter, schlagende (Köhler) 199. (Nasse) 408.
Wismuth, Werthbestimmung dess. (Löwy) 8. — Volumetrische Bestimmung (Muir) 23. 167. 184. (Hannay) 375. — Verbindungen dess. (Muir) 370. 453. — Bestimm. geringer Mengen (Field) 167. (Hutchings) 167. — Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand (Marx) 431. — Sulphosenelid dess. (Mallet) 458. — basisch salpetersaures, Prüfung auf Blei (Riche) 600. (Carnot) 826. 665. (Chapuis und Linossier) 664.
Wismuthmineralien (Domeyko) 41.
Wolframmetall, Darstellung (Filsinger) 489.
Wolframsäure, Darstellung (Filsinger) 489. — Einw. auf kohlensaures Kali (Mills u. Wilson) 627.
Wolle, Reinigung ders. (Delamare) 73. — Constitution (Schützenberger) 341.
Wollschweiss, Verwerthung desselben (Fischer) 698.

Xanthinkörper, Bildung aus Eiweiss durch Pankreasverdauung (Salomon) 375.
Xanthogensaures Kalium, Anwendung in der Analyse (Grete) 151.
Xanthorhamnetin, Formel (Liebermann u. Hörmann) 710.
Xanthoxyloïn (Witte) 432.
Xylenole (Jacobsen) 179.
Xylidin, Verbindung mit Nickel- und Kobaltchlorür (Lippmann u. Vortmann) 680.
Xylol, Einw. von Chlorkohlenoxyd bei Gegenw. von Chloraluminium (Ador u. Rilliet) 293.
Xylole (Ador u. Rilliet) 708.
Xylolsulphamide, Formeln ders. (Remsen) 324. — Oxydation ders. (Iles u. Remsen) 324. 647.
Xylolsulphosäuren, Oxydation ders. (Iles und Remsen) 213. 471. (Jacobsen) 179. 471.
Xylophilin (Wiesner) 198.
Ytterbinerde, eine neue Erde aus dem Gadolinit (Marignac) 769.
Yttrium, Trennung von Didym (Clève) 595.
Zeolithe, Unterscheidg. ders. vor dem Löthrohre (Goldschmidt) 634.
Ziegel, Brennen ders. im Ringofen (Fischer) 424.
Zimmtcarbonsäure (Gabriel u. Michael) 149.
Zink, Gewinnung dess. im Gebläseschachtofen (Köhler) 266. — Production in Norwegen (Weltz) 360. — Bestimm. in seinen Erzen (Hampe) 440. — Wirkung von Wasser und Salzlösungen auf dasselbe (Snyders) 482. — Nachw. in Vergiftungsfällen (Chapuis) 520. — Bestimmung (Riche) 584. — kohlenstoff- und eisenfreies, Darstellung (Bohannon) 591. — Trennung von Kupfer (Larsen) 618. — elektrolytische Bestimmung (Parodi u. Mascazzini) 668. — Nachweis in Mineralien (Leeds) 686. — Volumetrische Bestimmung (Mann) 742. — Trennung von Nickel (Beilstein) 759.
Zinkerze in Griechenland (Landerer) 156.
Zinkferrat (List) 690.
Zinkoxyd, salpetersaures (Brügelmann) 530.
Zinkstaub, Werthbestimm. dess. (Fresenius) 743.
Zinn, Vork. in Silicaten (Sandberger) 572.
Zinnchlorür, Verh. zu chlors. Kali (Böttger) 559.
Zinnphenylchlorid (Aronheim) 383.
Zinntetrabromid (Carnelley und O'Shea) 163. (Carnelley) 354.
Zucker, Löslichkeit in Wasser (Courtonne) 4. 163. — volumetr. Bestimmung (Jones) 168. — Bildung in der Leber (Finn) 391. — Reductionsverhältniss zu alkalischen Kupferlösungen (Ulbricht) 392. — krystallisirbarer, Verh. gegen verschiedene Substanzen (Pellet) 472. — Gehalt an Zuckerstoff (Maumené) 606. — Einw. von Kaliumpermanganat (Maumené) 643. — Gewinnung aus Melasse (Steffen) 717.
Zuckerbildung in der Leber (Bernard) 52.
Zuckersäfte, Reinigung mittels Thonerdehydrat (Kohlrausch) 185. — Entfärben und Reinigen ders. (Geistodt u. Plicque) 272. — Behandl. ders. zur Herstellung einer bestimmten Alkalität (Pellet) 774.
Zuckersäure, trockne Destillation der Ammoniumsalze ders. (Bell u. Lapper) 49.

Autoren-Register.

Abel, F. A., u. J. Percy, Selbstentzündung von Kohle in Schiffen 522.
Abeles, M., Beiträge zur Kenntniss des Glykogens 390.
Abt, A., Geschwindigkeit der Wellenbewegung in weichen Schnüren 97.
Adair, A., s. A. Michael.
Adam, A., Verfahren zur Analyse der Milch 663. 712.
Ador, E., u. A. Rilliet, Einw. von Chlorkohlenoxyd auf Xylol in Gegenw. von Chloraluminium 293. — Xylole 708.
—— u. A. Sauer, Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit 601.
—— u. J. M. Crafts, Einw. von Kohlenoxychlorid auf Toluol bei Gegenw. von Chloraluminium 100. 181.
—— s. A. Sauer.
Aeby, C., Chem. Aufbau der Knochen 231.
Aigner, Aug., Vork. von Schwefelkies im Ischler Salzberge 583.
Aitken, H., Behandlung des Leuchtgases mit temperirtem Theer u. Trocknung dess. behufs Carburirung 464. — Verbesserungen in der Leuchtgasfabrication 479.
Alander, Br., Darst. von Ferrocyankalium mittels Rhodanammonium 128.
Albert, J., Photogr. Naturfarbendruck 160.
Alberts, C., Apparat zur Einführung fester Substanzen mit dem Gebläsewinde in den Hohofen 576.
Albright, Morgan und Woolworth, Einw. von Aethylchlorid auf Benzol bei Gegenw. von Chloraluminium 371.
Allihn, F., Einw. von Sulphurylchlorid auf Acetessigäther 371.
d'Almeida, s. Berthelot.
Amato, D., Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Olivin 615.
Andreae, G. L., Einfacher empfindl. Temperaturregulator 625.
Andreasch, Rud., Zusammensetzg. der Asche der Gartennelke u. der Gartenrose 757.
Annaheim, J., Tetranitroxysulphobenzid 724.
Anschütz, R., Einw. von Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid auf zweiatomige zweibasische Säuren 37. — Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleinsäureanhydrid 38. — Sdp. des Benzoësäureanhydrids 38. — Monobromphenanthren u. Phenanthrendibromid 614. — Diphenylenketon aus Anthrachinon und Pyrocondensationen 614. — Nachw. von Fluoren neben Phenanthren und Anthracen 634. — Einw. von Jodäthyl auf maleins. u. fumars. Silber 705.
—— u. F. R. Japp, Oxydation des Phenanthrenchinons mittels Kaliumpermanganat 197.
—— u. G. Schultz, Einw. von Natrium auf halogensubstituirte Aniline 20. — Apparat zur Bestimm. hochliegender Schmelspunkte 35.
—— u. L. Kinnicutt, Addition von Bromwasserstoff mittels einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 611. — Darst. der Phenylglycerinsäure 614.
Antolik, K., Gleiten elektr. Funken etc. 449.
Armsby, H. P., Absorptionsvermögen des Bodens für Basen 519.
Armstrong, H. E., Constitution des Camphers u. der Terpene 117. 119. — Darst. von Mesitylen 708. — Terpentin- u. Campherformeln 709.
—— u. Easkell, Einw. von Jod auf Campher 117.
—— u. G. C. Mathews, Bromderivate des Camphers 117.
Aronheim, B., Zinnphenylchlorid u. Derivate 383.
d'Arsonval, A., Neuer Temperatur-Regulator 64.
Artus, Reinigung von Messing-, Bronce- u. Silberwaaren 640.
Arzruni, A., Krystallform einiger Hydrasinverbindungen 373.
Atkins, s. Powell.
Atterberg, Alb., Naphtalinchloride 614. — Fluoranthen 633. — Zersetzg. des Holztheers in der Glühhitze 634.
—— u. O. Widmann, neue Chlornaphtaline 6.
Auerbach, F., Bestimm. der Resonanztöne der Mundhöhle; Tonhöhe einer Stimmgabel in einer incompressibeln Flüssigkeit 145. — Verbreitung stationärer elektr. Ströme in leitenden Flächen 465.
Austen, P. T., Dinitroparadibrombenzole 596.
Babo, v., s. E. Warburg.

Bachmeyer, W., Bestimm. fremder Fette im Butterfette 175.
Badureau, M., Darst. des Nickels 472.
Baeyer, Ad., Synthese des Oxindols 374. — Synthese des Isatins u. Indigblaues 632. — Synthese des Indigblaues 647.
— u. J. B. Burkhardt, Diimidophtalein des Phenols 632. — Dioxybenzophenon aus Phenolphtalein 648.
— u. C. Schraube, Bromrosochinon 647.
Bässmann, R., Sulphosäure des symmetrischen Tribrombenzols 263.
Baker, H., Thionate 17. — Fluorverbindungen des Vanadins 658. 771.
Balbiano, L., Chlorbuttersäure 276. 611. — Einw. von Chlor auf Isobuttersäure 706.
Ballin, s. de Forcrand.
Ballo, M., Chem. Unters. des Wassers des Donaustromes bei Budapest 311.
Barbieri, J., Eiweissubstanz d. Kürbissamen 741.
— s. E. Schulze.
Bardy, C., Chrysoidin, eine antiphotogenische Farbe 109.
Barilari, L., Prismatischer Schwefel 657.
Barsylowsky, J., Metaazotoluol 116.
Barth, L., Thymolderivate 371. — Dioxybenzoësäure 564. 709. — Thymooxycuminsäure 692. 709.
— u. G. Goldschmiedt, Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub 328. 470. 724.
— u. J. Schreder, Diphenole 457.
— u. Weidel, Einw. der Salzsäure auf das Resorcin 373.
— M., Invertin 325.
Barthélemy, A., Respiration d. Wasserpflanzen 87.
Bartlett, Fr. W., Ozonapparat 736.
Baswitz, M., Diastase 680.
Bauer, A., u. J. Schuler, Synthese der Pimelinsäure 69. 100. 722.
— M., Krystallsystem und Hauptbrechungscoefficienten des Kaliglimmers 216.
Baumann, E., Bestimm. der Schwefelsäure im Harne 152. — Aromat. Substanzen des Thierkörpers 166.
— u. E. Herter, Synthese von Aetherschwefelsäuren u. Verh. einiger aromat. Substanzen im Thierkörper 184.
Bayley, T., Verbesserte Spritzflasche 337. — Verh. von Metallsalzlösungen zu Filtrirpapier und über den Nachweis von Cadmium 453. 627.
Béchamp, J., Einw. wasserfreier Säuren auf wasserfreie Basen 162.
Bechi, E., Auftreten der Borsäure in den toskanischen Maremmen 695.
Beckurts, H., u. R. Otto, α-Monochlorakrylsäure aus α-Dichlorpropionsäure 49. — Zur Kenntniss der α-Dichlorpropionsäure 69. — Festes Dichlorpropionitril 69. — Bildung von α-Dichlorpropionsäure aus Brenztraubensäure 277. — Synthese der aromat. Sulphone aus den Chloranhydriden von Sulphonsäuren u. Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid 324.
Beck, C., Dioxydiphenylmethan 5.
Becker, F., Undecylensäure 676. — Antimonbestimmung 600.
Becker, G. F., Berechnung auf den luftleeren Raum bei der chem. Analyse 806.
Beckmann, E. O., Oxydationsprod. der Diallylsulphide und ähnlicher Verbindungen 644.
Beetz, W., Universalcompensator. Elektromotor-Kraft u. innerer Widerstand einiger Thermosäulen 145. — Elektricitätserregung beim Contact fester u. gasförmiger Körper 673.
Beilstein, F., Einw. von Chlor auf Metachloracetanilid 408. — Scheidung des Zinks vom Nickel 759.
— u. A. Kurbatow, Verh. einiger Nitrokörper gegen Schwefelwasserstoff 70. — Dichloraniline 103. — Einw. von Kaliumsulphhydrat auf Dinitrochlorbenzol 330. — Einw. von Ammoniumsulphid auf das symmetrische Dichlornitrobenzol 502. — Chlorderivate des Benzols 564. — Nitrirung des symmetrischen Dichloranilins 614.
Bein, Mineralwasserapparat 321.
Beins, H., Darst. von Kohlensäure unter beliebiger Spannung 832.
Bell, Ch. A., Derivate des Pyrrols und Constitution ders. 3. — Pyrrol 803.
— u. E. Lapper, Trockne Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure 49.
— J. L., Verbesserungen in der Eisen- u. Stahlfabrication 384.
Bemmelen, J. M. van, Absorptionsvermögen der Ackererde 6. 134.
Benedikt, R., Einw. von Brom auf Phloroglucin 101. — Mononitrobrenzkatechin 268. — Trinitrosophloroglucin 324. 724. — Pentabromresorcin 708.
— s. B. Weselsky.
Benrath, H. G., Neutrales Glas 73.
Benzinger, E., s. H. Kämmerer.
Berend, L., Isodulcit 645.
Berendes, J., s. E. Schmidt.
Berglund, E., Amidosulphonsäure 530.
Berguer, A., Radiometererscheinungen in Flüssigkeiten 273.
Bernard, Cl., Zuckerbildung in der Leber 52. — Alkoholische Gährung 648. — Zur Theorie der Gährungserscheinungen 752.
Bernthsen, A., Einw. von Fünffach-Schwefelphosphor auf Säureamide 341. — Amidine u. Thiamide einbasischer organischer Säuren 456.
— u. H. Klinger, Sulphinverbindungen des Thiobarnstoffes 323.
— u. H. Trompetter, Amidine u. Thiamide einbasischer organischer Säuren 787.
Bert, P., Wirkung des Sauerstoffs auf die Gewebselemente 587. — Zustand der Kohlensäure im Blute u. den Geweben 789. — Farbe des für das vegetabilische Leben nothwendigen Lichtes 820.
Berthelot, Einfl. des Druckes auf chem. Erscheinungen; Mechanismus chemischer Reactionen 1. — Wärmeentwicklung beim Mischen von Wasser u. Schwefelsäure 2 657. — Gebrauch des Broms bei der Gasanalyse 8. — Verbrennungswärme 17. — Rolle des Druckes bei chemischen Erscheinungen 36. — Zusammens. eines alten Weines 42. — Therm. Bildung der isomeren Körper 42. — Vork. von

Benzol im Leuchtgase 55. — Ueberschwefelsäure 89. 641. — Rotationsvermögen des Metastyrols 113 — Einige Schmelzpunkte 145. — Flüssigkeiten in alten Glasgefässen; Neutralisationswärme der Ueberchlorsäure; Stabilität des Ozons 146. 609. — Einw. einer alkohol. Kalilösung auf Chloroform 148. — Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse 153. 609. — Chem. Erscheinungen, hervorgerufen durch gespannte Elektricität; Apparat zur Messung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten 161. — Verbindung des Ozons mit dem freien Stickstoff der Luft; Reaction zwischen Stickstoff u. Wasser 162. — Apparat zur Einw. elektrischer Effluvien auf kleine Gasvolumen; Apparat zur Einw. elektrischer Funken auf Gase 162. — Apparat zur Messung der spec. Wärme von Flüssigkeiten 161. — Apparat zur Bestimmung der Siedepunkte 162. — Fixation von Stickstoff durch organ. Substanzen und Bildung von Ozon unter dem Einfl. schwacher elektrischer Spannungen 177. — Fundamentalgrössen der Thermochemie; Therm. Unters. über die Jodsäure; Bestimm. der Schmelzungswärme; Säureanhydride und Wasser; Therm. Unters. über das Chloral u. sein Hydrat 178. — Constitution der isomeren Rohzucker 179. — Chem. Wirkung des elektr. Effluviums auf die Ueberschwefelsäure 201. 627. — Hydrate der Hydrosäuren 202. — Die relativen Affinitäten u. reciprocken Substitutionen des Sauerstoffs und der Halogene in ihren metallischen Verbindungen 251. — Hydrogenisation des Benzols und der aromatischen Verbindungen 282. — Einw. von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Aluminiums 313. — Einw. von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Phosphors u. Arsens 327. — Spec. Wärme u. Schmelzungswärme des Galliums 353 — Einw. von Sauerstoff auf die Haloidverbindungen des Zinns, Siliciums u. Bors 376. — Oxydation des Aethylens 385. — Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification 443. 478. — Hydrate der Hydrosäuren 627 — Das Princip der grössten Arbeit 641. — Die Grenzen der Aetherification 641. — Unmöglichk. gleichzeitigen Vorkommens von salpetriger Säure, Ozon u. feuchtem Sauerstoff 641. — Messung niedriger Temperaturen u. über einige Schmelzpunkte 641. — Einfl. der atmosphär. Elektricität auf die Ernährung der Pflanzen 648. — Lösungswärme des Natriumsulphates 657. — Therm. Bildg. d. Verbindgn. des Kohlenoxyds mit anderen Elementen 778. — Verschiedene therm. Bestimmungen 780. — Zersetzg. der Hydrosäuren durch die Metalle 824.

— Coulier u. d'Almeida, Verification des Baumé'schen Aräometers 93.

— s. Deville.

Bertrand, Em., Apparat zur Messung der Flächenwinkel mikroskop. Krystalle 114. — Leadhillit von Matlock 282.

Bessel, Reinigung von Graphit 304.

Best, Storr u. R. Morris, Darst. von Sulphat 368.

Beyrich, C., Bleichen vegetab. Faserstoffe 815.

Bezold, W. v., Theorie der stationären Strömung 145.

Bibra, E. v., Wiederherstellung alter unleserlich gewordener Schrift 256. — Reinigung alter Oelgemälde 271. — Weingrünmachen neuer Fässer 282.

Bichon, M. E., Erzeugung von schwefels. Thonerde für Papierfabriken 152.

Bidaud, Bestimm. der Borsäure 250.

Bieber, J. D., Prüfung des Mandelöles 14.

Biedermann, R., Bunsen-Brenner aus Glas 305.

Biermann, E. W. L., Darstellung von Manganlegirungen 592.

Biefel, s. Poleck.

Biel, J., Unters. von russischem u. amerikan. Kerosin 327.

Billings, G. H., Verbindungen des Eisens mit anderen Metallen 569.

Binschedler u. Busch, Resorcinfarbstoff 830.

Bischof, C., Zusammensetzg. eines Thones von Grossalmerode 697.

— G., Fäulnissfähige organische Substanz im Trinkwasser 257. — Wirksamkeit von Eisenschwamm als Filtrirmittel 519.

— O., s. O. Wallach.

Bizio, G., Analyse des Mineralwassers von Pejo 663.

Black, W., u. D. Hill, Fabrication von Natrium- u. Kaliumsulphat 478.

Blaikie, Adr., u. Crum Brown, Salze des Trimethylsulphins 388.

Blair, A. A., Bestimm. d. Chroms u. Aluminiums in Stahl u. Eisen 23.

Blankenhorn, E., Einw. von Sulphocyansäure auf Alkohole 228.

Bleekrode, L., Elektricitätsleitung u. Elektrolyse der chemischen Verbindungen 273.

Bleibtreu, H., s. O. Wallach.

Blunt, Th. B., s. A. Downes.

Blyth, A. W., Sublimationstemperatur der Alkaloide 457. 648.

Bode, Fr., Verschmelzung von nickelhaltigem Magnetkies zu Kragerö in Norwegen 715. — Zwei Varech- (Kelp-) Analysen 137.

Boeck, K., s. C. Liebermann.

Böcker, F., s. W. Kalmann.

Böhm, J., Stärkebildung in den verdunkelten Blatttheilen der Feuerbohne 53. — Warum steigt der Saft in den Bäumen? 250. — Zusammensetzng. der in den Zellen u. Gefässen des Holzes enthaltenen Luft 566. — Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern bei Abschluss des Lichtes 684.

Böttger, R., Nachw. von Gyps, Schwerspath etc. im Mehle 659. — geringer Spuren von Blausäure 67. — Verh. des Phosphors zu verschiedenen Metallsalzlösungen 208. — Leichte Gewinnungsweise des Thaliumtrioxyds 271. — Erkennung von Baumwolle in leinenen Geweben 317. — Neues Verfahren, Metalle auf galvan. Wege mit Platin zu überziehen 523. — Verh. von Zinnchlorür zu chlors. Kali 559. — Aufbewahrung von Natrium in metallisch glänzendem Zustande 559. — Ammoniumnitrat zur Erzeugung tiefer wie hoher Temperaturgrade 560. — Hervorrufung rotatorischer Be-

wegungen des Quecksilbers 560. — Gewinnung von Salzen in höchst fein vertheiltem Zustande 560. — Porotypie nach Reisenbichler 573. — Planté's secundäres oder Polarisationselement 574. — Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd beim Verpuffen eines Gemisches von Wasserstoff- u. Sauerstoffgas 574. — Sichtbarmachung einer krystallin. Structur im Bienenwachse 575. — Pyrophorische Eigensch. d. weinsteins. u. oxals. Eisens 575. — Reagens auf Nickelsalze 606. — Elektrolyt. Verh. ein. Gemisches von Eisenchlorid u. Ferridcyankalium 606. — Verwendg. d. Tannins bei Trinkwasseruntersuchungen 606. — Darst. v. Stickgas 671. — Verwendg. des Ammoniumeisensulphates zum Verstählen v. zum Kunstdruck best. Kupferplatten 687. — Silberschwamm 786. — Lösungsmittel für Platinsalmiak 786. — Reaction zwischen Zink und salpeters. Ammoniak 786.

Böttinger, C., Acetylenharnstoff 38. 787. — Eine Base $C_{19}H_{16}N_2$ 229. 456. — Sulphoparabrombenzoësäure 278. — Aniluvitoninsäure 374. — Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor auf organische Säuren 643. — Einw. von Thionylchlorid auf Benzol 678. — Einw. v. Thionylchlorid auf Anilin 679. — Glyoxylsäure 706. — Monosulphomilchsäure 706.

Bogomolez, Trimethylenbromür 611.

Bohannon, R. D., Darst. reinen Zinkes 591.

Bohlig, Ed., Speisewasserreinigung mittels Magnesiapräparat 105. — Wasserreinigung und Wasseranalysen 599. — Zusammenstellung d. Mineralwasseranalysen 618.

Boie s. Frerichs.

Boillot, Einw. niedriger Temperatur auf ein Gemenge von Wasserstoffsuperoxyd u. Schwefelsäure 146.

Boisbaudran, L. de, Atomgewicht des Galliums 322. — Aequivalent des Galliums 387. — Rhabdophan 439. — Gallium- u. Aluminiumlegirungen 483.

—— u. E. Jungfleisch, Extration d. Galliums 210. — Neue Beobachtungen über d. Gallium 275.

Bókay, A., Verdaulichkeit des Nucleins und Lecithins 184.

Boltzmann, L., Problem der mechan. Wärmetheorie 577.

Bombicci, L., Orientirende Wirkung isomorpher Krystalle 488.

Bong, G., Analyse der Silicate mittels Bleioxyd 167. — Mangan- u. Chromblau 276.

Borchardt, H., Der Leopoldshaller Salzbergbau mit besonderer Berücksichtigung der Ventilation u. der Anwendung comprimirter Luft 344. — Herstellung künstlichen Marmors 800.

Borsche, D. G., Gewinnung von schwefelsaurem Kalium aus Kieserit u. Chlorkalium 48.

Borchers, W., Bestimm. der Kohlensäure in natürl. Mineralwässern 618.

Borgmann, E., s. C. Neubauer.

Borntträger, H., Einäscherung der verschiedenen Mehlsorten 727. — Neuer Indicator zur Acidimetrie u. Alkalimetrie 822.

Bouchardat, G., Umwandlung des Valerylens in Terpilen 818.

Bouchardat, G., s. Gérard.

Bourgoin, E., Einw. von Brom auf Brenzweinsäure 49. — Löslichk. einiger organ. Säuren in Alkohol u. Aether 243. — Dipyrotartrylaceton 307. — Löslichkeitscurven der Salicyl- u. Benzoësäure 632.

Boussingault, Kohlung d. Nickels durch Cämentation 256. — Production u. Constitution des Chromstahles 520. 728. — Physikal. Functionen d. Blätter 458. — Zusammensetzung d. Milch des Kuhbaumes 661.

Boutroux, L., Das Milchsäureferment 294.

Bowrey, J. J., Das giftige Princip von Urechitis suberecta 487. 597.

Brand, H., Directer Druck von Glasnegativen in sein. Verwendg. für lineare Reproductionen f. Aufnahmen nach der Natur etc. 380.

—— Jos., Salze u. Abkömmlinge der Hydroxyeaprylsäure 419.

Brandenburg, R., s. H. Brunner.

Brassack, Zwei Varech- (Kelp-) Analysen 137.

Braun, Ed., Herstellung künstlicher Pflastersteine 368.

—— F., Unipolare Leitung der Flamme 369. — Unipolare Elektricitätsleitung 609. — Elektricitätsentwickelung als Aequivalent chemischer Processe 721.

Brauner, B., Atomgewicht des Berylliums 467.

—— s. Ed. Linnemann.

Breithaupt, A., Aufbewahrung des Hopfens 296.

Brenton, W., Kryolith und seine Verwendungen 472.

Breuer, A., u. Th. Zincke, Derivate des Hydro- und Isohydrobenzoins 180. — Styrolenalkohol oder Phenylglykol 680. — Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol 680.

Brieger, Ludw., Flüchtige Bestandtheile der menschlichen Excremente 294. — Phenolausscheidung bei Krankheiten 599. — Phenolausscheidung bei Krankheiten u. nach Tyrosingebrauch 711.

Brown, Crum, s. Adr. Blaikie.

Brügelmann, G., Darst. von Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande 95. 515. — Krystall. Zinkoxyd 530.

Brünjes, Ferd., Darst. von schwefels. Kalium aus Kainit bez. Kieserit 192.

——u. Jacobsohn, Füllmasse für Gasuhren 144.

Brugnatelli, T., Rasche Verdampfung grösserer Flüssigkeitsmengen 240.

Brunner, C., Derivate der Toluoldisulphosäure 691.

—— u. R. Brandenburg, Methylviolet u. Diphenylaminblau 20. — Einw. von Natrium auf Monochloräthylidenchlorür 179. — Bildung d. Naphtalins u. Methylvioletts 422.

Bruns, P., Darst. antiseptischer Verbandsmittel 687.

Bruylants, G., Producte der trocknen Destillation des Calciumpimarates 309. — Zusammenhang der chem. Verbind. in d. flüchtigen Oelen 324. — Rainfarnöl 40. — Baldrianöl 503.

Buchanan, J., Das chem. Laboratorium d. Schiffes „Challenger" 289.

Buchholtz, L., Ernährungsverhältnisse der Bacterien 22.

Buchka, K., Reduction d. Acetophenons 709.
Buchler, s. Ad. Claus.
Buchner, M., Oenochemische Untersuchungen 89. — Weinsteingehalt der Weine 489.
Buckney, E., Einw. von Natriumamalgam auf Nitroparatoluidine in alkohol. Lösung 679.
Büchner, E., Verbesserung an der Bunte'schen Gasbürette 439.
Buff, H., Tangentenbussole zum Gebrauche für Vorlesungen 465. — Maasse u. Gewichte aus Bergkrystall 545.
Bullock, Ch., Bromwasserstoffs. Alkaloide 591.
Bunsen, R., Trennung des Antimons von Arsen 618.
Bunte, H., Bestimm. d. Wasserstoffs 567.
Burcker, E., Darst. des kohlens. Uranoxydammoniaks und Trennung des Eisen- und Uranoxyds 453.
Burg, O., s. C. Liebermann.
Burghardt, Ch. A., Künstl. Darst. d. Atacamits 535.
Buri, E., Elemisäure 458. — Aether. Oel von Thymus Serpyllum 519. — Aufsuchung d. Morphins 601.
Burkhardt, J. B., s. Ad. Baeyer.
Busch, J., Verh. von Tetrachloräther u. Acetylchloralkoholat gegen Cyankalium u. alkohol. Kali 306.
Busse, E., Analyse der Reichs-Nickel- u. Bronzemünzen 54.
Butlerow, Synthese der Olefine 291.
— und Wischnegradsky, Chinin und Cinchonin 615.
Byasson, H., Trichloracetal 611.
Cabot, S., Destillation von Anthracen 868.
Cahours, A., u. E. Demarçay, Einw. der wasserfreien Oxalsäure auf primäre, secundäre und tertiäre Alkohole 404.
Cail, s. Maumené.
Cailletet, L., Zusammensetzung und industrielle Verwerthung der Gase aus den metallurgisch. Feuerstätten 9. — Flüssiges Stickoxyd und Methan 35. — Verdichtung des Sauerstoffs u. Kohlenoxyds 35. — Condensation der sogen. permanenten Gase 68. 83. 721.
Calliess, Fr., s. Ad. Claus.
Cameron, Ch. A., Bestimm. des Bleies als Jodat 696.
Campani, G., Hippursäureamyläther u. Hippursäure 614.
Carnelly, T., Oxydation von Ditolyl 38. 179. — Hohe Schmelzpunkte 498. 594.
— u. L. T. O'Shea, Zinntetrabromid 163. 354.
— u. W. C. Williams, Bestimmung hoher Siedepunkte 498. 594.
Carnot, A., Volumetr. Bestimm. des Kalis 233. — Auffindung von Bleioxyd im basisch salpeters. Wismuth 326. 665.
Caro, H., u. C. Graebe, Rosolsäure u. Rosanilin 564. — Synthese von Dioxycenzophenon und Aurin 645.
— u. C. Schraube, Phenoldiazobenzol 558.
Casali, A., Gallensäuren u. Gallenpigmente 598. — Nachw. von Galle im Harn 601.
Cassamajor, P., Amalgamirung des Eisens und einiger ander. Metalle 379. — Löthrohrlampe u. Löthrohrkerze; kurzes Taschenlöthrohr u. Kohlenbohrer 626.
Cavayé, Verfahren zur vortheilhaften Ausnutzg. d. Maises 78.
Caventon, E., u. Girard, Einw. von Kalium auf Anilin 389.
— s. Ch. Girard.
Cazeneuve, Extraction d. Hippursäure 708.
Cech, C. O., Addition der Blausäure an Benzoylanilid 230. — Russische Methbrauerei 312. — Einw. von Trichlormilchsäure auf Harnstoff 436.
— u. B. Dehmel, Umwandl. des Cyanamids in Ammelid 229.
Celi, Einw. der Elektricität auf lebende Pflanzen 788.
Chancel, G., Nitrirte v. d. Ketonen derivirende Säuren 531.
Chapuis, Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen 520.
— u. Linossier, Nachweis des Bleigehaltes im Wismuthnitrat 664.
Cheney, M. S., u. E. Sw. Richards, Trennung d. Nickels von Eisen 634.
Chester, A. H., Krystallform des Variscits von Arkansas 280.
Christiani, A., Absolute Graduirung elektrischer Inductionsapparate etc. 321. — Behandlung Noë'scher Sternsäulen 337. — Verh. v. Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper 758.
Ciamician, G., Verb. einiger Harze u. Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub 230. 375. — Destillation d. Elemiharzes über Zinkstaub 437. — Spectren d. chem. Elemente und ihrer Verbindungen 481. — Einfl. der Dichte u. der Temperatur auf die Spectren von Gasen u. Dämpfen 689.
Claassen, H., Pentahalogenverbindungen d. Resorcins u. Oreins 679.
Claes, F., Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen 370.
Claisen, L., u. F. H. Morley, Neue Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure 707.
— u. J. Shadwell, Ueberführung des Acetylcyanids in die zugehörige Ketonsäure 387. — Synthese d. Brenztraubensäure 705.
Clark, A. W., Neue Methode zur Wägung von Niederschlägen 342.
— J., u. Fr. W., Reinigung von Leuchtgas 524.
— J. W., Elektromotorische Kraft erzeugt beim Durchströmen von Wasser durch Capillarröhren 64.
— W. J., Gallussaures und gerbsaures Eisen 547.
Clarke, J. W., Selenocyanate 658.
— F. W., Elektrolyt. Bestimm. d. Quecksilbers 665. — Bestimm. spec. Gewichte 705.
Classen, A., Lösung geglühten Eisenoxyds 595.
Claus und Lowndes, Concentrirte Wasserglaslösung 256.
— C. Fr., s. R. W. Wallace.
— Ad., Einführung von Cyangruppen in organischen Verbindungen 277. — Bildung des Dichloressigäthers aus Chloral 338. — Reaction von Cyankalium auf Dichloressigäther 546. — Weinuntersuchung 618.

Claus, Ad., u. Buchler, Chinaalkaloide 803.
— u. Fr. Calliess, Cyankalium u. Dibrombernsteinsäureäther 317.
— u. Fr. Mallmann, Zur Geschichte der Orthoazobenzoësäure 436.
— u. O. May, Azophtalsäure 436.
— u. Jul. Moser, Azobenzolsulphonsäuren 436.
— u. R. Weiss, Cyankalium und Dichloressigäther 388.
Clermont, A., Trichloressigsäureanhydrid 228.
— u. Frommel, Dissociation der Sulphide 353. 657. 690. — Werth der Magnesia als Gegengift für arsenige Säure 663.
Cléve, P. T., δ-Naphtalinnitrosulphosäure 457. — Trennung von Yttrium, Didym etc. 595. — Lanthan- u. Didymsalze 467. — Derivate des η-Dichlornaphtalins 565.
Clewing, C., Verbindungen der Pyrotraubensäure mit den Sulphiten der Alkalien u. alkal. Erden 499.
Cloez, S., Natur der Kohlenwasserstoffe, welche durch Einw. von Säuren auf manganhaltiges Spiegeleisen entstehen 87. — Darst. flüssiger u. gasförmiger Kohlenwasserstoffe durch Einw. von reinem Wasser auf eine kohlenstoffhalt. Legirung von Eisen u. Mangan 483. — Künstl. Darst. d. natürl. Soda 552.
Cobley, Th., u. J. A. Dixon, Gewinn von Kupfer aus seinen Schwefelerzen 128.
Cochin, D., Verbindungen des Platins 535.
Cöllen, Th., Sulphoparachlorbenzoësäure 278.
Colosanti, G., Physiolog. Wirkungen des Curaregiftes 184.
Condy, H. B., Darst. von Soda aus Natriumsulphid 868.
Conrad, M., Einw. von Natrium auf Aethoxacetsäureäthyiester 179. — Synthese phenylisirter Fettsäuren 547.
— u. W. R. Hodgkinson, Synthese phenylisirter Säuren der Fettreihe 679.
— u. L. Limpach, Darst. einfach und zweifach organisch substituirter Acetessigester 532.
Cooke, J. P., Atomgewicht des Antimons 162. — Haloidverbindungen des Antimons 243. — Vorrichtung zum Filtriren 599.
Coppola, M., Elektrolyse einiger Glykoside 615.
Coquillion, J., Anwendung d. Palladiumdrathes zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen in der Luft 104. — Einw. des Wasserdampfes auf Kohlenwasserstoffe bei Rothglühhitze 468. — Diffusion der schlagenden Wetter 634.
Corenwinder, B., Chem. Zusammensetzung und Functionen der Blätter 294. 598.
Corne, J., Darst. der phosphorigen Säure 162.
Cossa, A., Molybdänglanz von Biella 216. — Lithochemische Untersuchung bezüglich der Insel Vulcano 438. — Fluormagnesium 676.
Coulier s. Berthelot.
Councler, C., Neue Borverbindungen 563.
Courtonne, H., Löslichkeit des Zuckers in Wasser 4. 163.
Crafts, J. M., s. E. Ador, Friedel.
Crespel, G., Trockenapparat 400.
Croll, Al. Aug., Fabrikation von Aluminiumsulphat 671.
Cross, Ch. F., Methode zur Wägung von Niederschlägen 343.
— u. S. Suguira, Einw. der Halogene auf Metalloxyde 610. 690.
Crow, J. R., Derivate des Allyketons 148. 388.
Daelen, R. M., Reduction geschmolz. Eisenerze in der Bessemerbirne 671.
Dale, R. S., u. C. Schorlemmer, Aurin 421. 708. — Isodulcit 595.
Dal Sie, G., Pflanzentalg der Vateria indica 615.
Damm, G., s. W. Staedel.
Danilewsky, Protalbin 633.
Davey, J., Fabrikation von Schiessbaumwolle 640.
David, J., Trennung u. Bestimmung der Stearin- und Oleinsäure bei der Seifenfabrikation 568.
Davis, G. E., Bestimm. der Säuren d. Stickstoffs in dem käuflich Vitriolöle 311. — Zusammensetzung d. Schwefelsäure in den Denitrirungsthürmen 860.
Davy, E. W., Einw. von Chlor auf Nitroprussidsalze 678. — Neues Reagens auf Carbolsäure 759.
Debray, H., ein neues Oxydationsprodukt des Bleies und einige Dissociationserscheinungen 261.
— s. H. St.-Claire Deville.
Debrunner, H. G., Nitrobenzol in geistigen Getränken 157.
Degener, P., Titrimetrische Bestimm. d. Phenols 617. — Einw. schmelzender Alkalien auf Benzolsulphonsäure 631.
Dehérain, Verdunstung der Blätter in einer kohlensäurehalt. Atmosphäre 772. — Assimilation des Natrons durch die Pflanzen 783.
Dehmel, B., s. C. O. Cech.
Deite, C., Jodindustrie in Frankreich 791.
Deithe, C., Prüfung von Schmierölen 558.
Delachanal, s. C. Vincent.
Delafontaine, M., Ueber Terbium 594. — Philippum ein neues Metall 788. — Mosandrum 770. — Decipium, ein neues Metall 801. — Das Didym des Cerits 802.
Delamare, J., Trockne chemische Reinigung der Wolle 73.
Demarçay, E., Derivate des Isobutylacetessigesters 434. 454.
— s. A. Cahours.
Demole, E., Tartronsäure 3. — Umwandl. der bromirten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in Säurebromide der Fettreihe 227. 276. — Umwandlung des Körpers $CHBr{=}CHBr$ in $CH_2Br{-}COBr$ mittels freien Sauerstoffs 643. — Ueberführung des Dibromäthylens in ein Keton mit 4 Atomen Kohlenstoff mittels unterbromiger Säure 753.
— u. H Dürr, Oxydationsversuche verschiedener ungesättigter Brom-, Chlor- u. Chlorbromkohlenwasserstoffe 643.
Densel, J., Chlorbrom- und Bromsubstitutionsprodukte des Aethans u. Aethylens 753.
Dépierre, J., Bunter Aetsfarbendruck auf küpenblauer Baumwolle 152.
Descamp, A., Darst. metallischer Arsenide 433.
Deshayes, Bestimm. des Mangans in Gusseisen, Stahl etc. 618.

Despierres, J., W. Tatarinoff und A. Scheurer, Verwendg. d. chlors. Chromoxyds in d. Baumwolldruckerei 568.
Destrem, A., Einw. von Benzoylchlorid auf Leucin 248.
Deville, H. St.-Claire, u. H. Debray, Neue Verbindung des Palladiums 387. — Dissociation der Oxyde aus der Platingruppe 682.
—— Jamin, Dumas, Regnault u. Berthelot, Verdichtung der sogen. permanenten Gase 36.
Dewar, J., s. G. D. Liveing.
Diehl, Th., Derivate des Anthracens; Oxyanthrachinone; Halogenderivate des Alizarins 197.
—— u. V. Merz, Dibromnaphtochinon u. Bromnahhtalinsäure 547. — Trioxychinon und Diacetylresorcin 681. — Derivate des α-Naphtochinons 71. 648. — Naphtopikrinsäure 724.
Dietl, M. J., s. M. v. Vintschgau.
Dietzell, R., Bestimm. d. Phosphorsäure im Lofodenguano 923.
Dieulafait, L., Geologisches über die Borsäure 41. — Ammoniaksalze in den Meeren 663.
Disqué, L., Urobilin 711.
Ditte, A., Eigenschaften der Borsäure 66. 178. — Therm. Untersuch. über das Chlorcalcium 98. — Zersetzung der Metallsalze 594.
Dittrich, Eug., Methyltaurin, Methyltaurocyamin u. Taurocyamin 739.
Dixon, J. A., s. Th. Cobley.
Dobbie, J., s. W. Ramsay.
Doebner, O., Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole 50. — Einw. von Benzotrichlorid auf Phenole u. tertiäre aromatische Basen 596.
—— u. W. Stackmann, Benzoylphenol 50.
Doelter, C., Producte des Vulcans Monte Ferru 633.
Domeyko, Wismuthmineralien von Bolivia, Peru u. Chili 41.
Donald, W. J. A., s. C. Drummond.
Donath, E., Invertin 566. — Verunreinigungen des käufl. Ammoniaks 696. — Anwendungen des Glycerins 735.
Dorn, E., Erzeugung von galvanischen Strömen beim Strömen v. Flüssigkeiten durch Röhren 673.
Dorp, W. A. van, s. S. Hoogewerff.
Downes, A., u. Th. B. Blunt, Einw. des Lichtes auf Oxalsäurelösung 129.
Dragendorff, Chem. Unters. von Bier auf Herbstzeitlose 87. — Bestandtheile d. Mutterkornes 125. 141. — Abyssin. Heilmittel 232. 325. — Rhabarberanalysen 265. — Vermeintl. Vork. einer giftigen Substanz im gefaulten Mais 375. — Notizen zur gerichtlichen Chemie 375. — Reaction des Brucins 391. — Chem. Werthbestimmung der Flores Cinae 423. — Theobromin 582. — Analyse der Zwiebeln von Erythronium dens cana L. 597.
—— u. Kossow, Farbenreaction ätherischer Oele mit Eisenchlorid und Schwefelsäure etc. 440. — Untersuchung von Harn auf Carbolsäure 440.
Drechsel, E., u. H. Möller, Carbokomensäure u. Carbogallussäureäther 306.
Drosdoff, W., Resorption der Peptone, des Rohrzuckers u. d. Indigoschwefelsäure vom Darmcanale aus und ihr Nachweis im Blute der vena portae 183. — Analyse des Blutes der vena portae u. der venae hepaticae 183.
Drouin, A., u. de Torres, Kupfer- u. Silbergewinnung auf nassem Wege 704.
Drummond, C., u. W. J. A. Donald, Fabrication chromsaurer Salze 719.
Drygin, Ein neues Chininsalz 622. — Cinchonichin 622.
Duclaux, E., Oberflächenspannung der fetten Alkohole und fetten Säuren 193. — Reifen und Krankheiten des Cantal-Käses 313.
Dürre, E. F., Neue Fortschritte im mechanischen Puddeln 489.
Dufet, H., Variation der Brechungscoefficienten in isomorphen Salzgemengen 370.
Dumas, Dichte des flüssigen Sauerstoffs 68. — Gegenw. von Sauerstoff im metallischen Silber 138.
—— s. Deville.
Dupré, A., Substitution des Schwefels für Sauerstoff in der fetten Reihe 292. — Untersuchung über Gallium 322. — Zusammensetzung und Analyse des Butterfettes 623.
Dupuy, A., Bedeutung des künstl. Purpurins für die Färberei u. Druckerei 698.
Durand, E., Galleïn u. Cöruleïn 634. — Boraxgewinnung in Amerika 447.
Durham, W., Suspension, Lösung u. chem. Verbindung 381.
Dürr, H., s. E. Demole.
Durwell, Vork. von Borsäure in Seen und in den Ablagerungen früherer Meere 583.
Duvillier, E., Normale Aethyloxybuttersäure u. deren Derivate 131. — Normale Methyloxybuttersäure 418.
Dvorak, V., Akustische Abstossung 337.
Easkell, s. Armstrong.
Ebell, P., Krystallisation von Metalloxyden aus Glas 250. — Verhalten u. Natur der nur mit Alkali geschmolzenen Gläser 442.
—— s. Knapp.
Eder, J. M., Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen 290. — Bestimm. des Gerbstoffes und Analyse des Thees 601. — Bestimm. der Salpetersäure im Brunnenwasser 726. — Chromatphotographie 792.
—— und V. Tóth, Eigenschaften des Chrysoidins, chemisch wirksame Strahlen abzuhalten 184.
Edlefsen, Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff im Urin 599.
Edlund, E., Zusammenhang der electromagnet. Rotation mit der unipolaren Induction 64. — Elektromot. Kraft beim Ausströmen d. Flüssigkeiten durch Röhren 449.
Egleston, T., Silberextraction nach dem Reese River-Process in Colorado 88.
Ehrenwerth, J. v., Directe Darst. von Eisen und Stahl 105.
Ehrhardt, W., u. E. Fischer, Aethylderivate des Phenylhydrazins 373.
Eissfeldt, H., Bestimm. des Raffinationswerthes u. das Dextran 696.

Eitner, W., Einfluss d. Bestandtheile eines Wassers auf die Gerberei 175.
Ekstrand, A. G., Trinitronaphtol 197. — Hydrochinonphtalein 421.
Elliot, J. F., s. L. N. Norton.
Elsaesser, E., Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen 369.
Eltekoff, A., Aethylenbildung durch Einw. von Natrium auf Aethylidenchlorid; Constitution d. Amylens aus Gährungsamylalkohol 18. — Umwandl. einfacher u. gemischter Aether in Alkohole 19. — Abscheidung von Haloidwasserstoffelementen aus den Haloidverbindungen d. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} 85. — Valerylen aus dem käufl. Amylen 86. — Neue Synthese der Olefine 290. — Umwandl. der Alkyljodüre in Alkylene 291. — Verh. der Haloidverbindungen der Olefine zu Basen und Bleioxyd 516.
Engel, R., s. Moitessier.
Engelbrecht, Th., s. A. Ladenburg.
Engler, C., Darst. u. Eigensch. des Tetraphenyläthans 487. — Schwefelhalt. Abkömmlinge des Benzophenons 488. — Derivate d. Acetophenons 488.
Erfurt, J., Neues Bleichverfahren für Papierfabriken 718.
Erhart, E., Phenolfarbstoffe 88.
Erlenmeyer, E., Phosphorsaure Salze 147. — Zur Geschichte der Aethylenmilchsäure 371. — Verhalten des akryls. Natrons gegen wässrige u. schmelzende alkalische Basen 388. — Darstellung des Aethylens u. einiger Aethanverbindungen 562.
— u. O. Heinrich, Manganphosphate 147.
Ernst, C., Quecksilberbergwerk von Almaden 823.
Esilmann, A., s. P. Spence.
Etard, A., Trennung d. Isopropyläthylalkohols v. dem Methyläthyläthylalkohol 163. — Darst d. Amylens 243. — Verbindungen der metallischen Sesquioxyde untereinander 530. — Sulphate 785.
— s. H. Gal.
Etti, C., Bixin 249. 725. — Gerb- u. Bitterstoffe d. Hopfenzapfens 548. — Malabarisches Kinogummi 694.
Ewald, H., Cörulignonderivate 708.
Exner, Fr., Galvan. Polarisation des Platins in Wasser 337. — Elektrolyse des Wassers 513.
— u. G. Goldschmidt, Einfl. der Temperatur auf das galvan. Leitungsvermögen des Wassers 562.
Eyndhovén, A. J. van, Praktischer Wink für Gasbeleuchtung 666.
Fabinyi. R., Diphenoläthan 229.
Fahlberg, C., u. M. W. Iles, Quant. Bestimm. des Schwefels 599.
Fahnejelm, G., Sprengmittel 304.
Falk, F., Experimentelles zur Frage der Canalisation mit Berieselung 251.
Favé, Vibrationen des Stoffes und die Aetherwellen und deren Einfluss auf das Sieden, auf die photochemischen und chemischen Verbindungen 257.
Feder, L., Ausscheidung d. Salmiaks im Harn 23.
Feil, E., s. E. Fremy.
Fels, J., Chrombergbau bei Alt-Orsova 23.
Fenton, H. G. H., Einw. unterchlorigs. Salze auf Harnstoff 471. 681.
Fesca, M., Zur Kenntniss des Bodens 821.
Feser, Apparat zur Werthbestimm. einer Milch ohne chemische Analyse 313.
Ficinus, Osc., Bereitg. des Ferrum oxyd. saccharat. sol. 166.
Field, A. W., s. C. L. Jackson.
— Fr., Auffindung geringer Mengen Wismuth 167.
Filsinger, F., Verwerthung des Chromalaunes 479. — Darst. von Wolframsäure u. Wolframmetall 489.
Finkener, R., Bestimm. der Phosphorsäure als phosphormolybdäns. Ammon 712.
Finkler, D., s. E. Pflüger.
Finn, B., Glykogen- und Zuckerbildung in der Leber 391.
Fischer, E., Verbindungen der Aminbasen mit Ferrocyanwasserstoffsäure 148. — Hydrazinverbindungen 150. — Chlorderivate des Naphtalins 436. 693.
— u. O., Zur Kenntniss des Rosanilins 214. 373. 564. — Aurin 324. — Triphenylmethan 709.
— s. W. Ehrhardt.
— Ferd., Brunnenwässer der Stadt Lauterberg 7. — Speisewasserreinigung mittels Magnesiapräparat 105. — Unters. der Rauchgase 235. — Reinigung der Städte u. Verunreinigung der Flüsse 361. — Die chemische Technologie des Wassers 415. — Brennen von Ziegeln im Ringofen 424. — Zur Kenntniss des Erdöles 537. 553. — Verwerthung des Wollschweisses 698
— O., Condensationsproducte tertiärer aromatischer Basen 487.
— s. E. Fischer.
— W. W., Mangantetrachlorid 627. 690.
Fischli, H., Const. der Dioxybenzole 691.
Fittica, F., Nitrobenzoësäuren 421. — Ueber die citronengelben Nitrobenzoësäuren 614. — Constitution des Benzols 644.
Fittig, R., Zur Harnsäureformel 787.
— u. Ferd. Gebhardt, Fluoranthen 132. 661.
— u. W. F. Hillebrand, Chinasäure 660.
— u. Al. Schmitz, Diphenylenmethan 860.
Fitz, Alb., Schizomycetengährungen 180.
Flawitsky, Uebergang des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen 86. — Spaltung des Isopropyläthylglykols 262. — Oxydationsproducte des Amylenglykols 405. — Amylene 515. — Propylenglykol 611.
— u. Kriloff, Oxydation des Isopropylacetylens 262.
Fleischmann, W., u. P. Vieth, Butterprüfungsmethode von Hehner 664.
Flückiger, F. A., Indifferentes Harz aus Gurjunbalsam 165. — Chiniretin 751.
Fol, Eisengerbung; Kastanienholz u. Kastanienholzextract als Gerbemittel 42.
Forcrand, de, u. Ballin, Darst. von Ultramarinen verschiedener Metalle 657.
Forssmann, L. A., Galvan. Leitungswiderstand des Selens 129.

Foster, W., Einw. von unterbromigs. Alkalien auf Ammoniumsalze, Harnstoff u. Oxamid 629.
Fouqué, F., u. M. Lévy, Künstl. Darst. von Feldspath 822.
Franchimont, A. P. N., Betulin 180.
Frank, A., Bromfabrication 790.
Frankland, E., u. L. T. Thorne, Leuchtkraft des Benzols im Gemisch mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen 168. 424.
Freda, P., Glykosidnatur des Tannins; Einw. von Arsensäure auf Gallussäure 263.
Fredericq, L., Bestimmung der Kohlensäure im Blutserum 54.
Fremy, E., u. Feil, Künstl. Darst. von Korund, Rubin etc. 10.
Frerichs, F., Didym u. Lanthan 595.
— u. F. Smith, Didym u. Lanthan 386.
— Boie u. Stromfeldt, Darst. von Mehlpräparaten, welche Dextrin u. Traubenzucker enthalten 432.
Fresenius, R., Analyse der warmen Quelle zu Assmannshausen 217. — Chem. Unters. der warmen Quellen zu Schlangenbad 536. — Alkalisch reagirender Bestandtheil des Wassers der Hunyadi János-Bittersalzquellen 725. — Werthbestimmung des Zinkstaubes 743.
Friedel, C., u. J. M. Crafts, Einw. von Chlorcyan auf Benzol bei Gegenw. von Chloraluminium; Einw. von feuchter Luft auf Benzol bei Gegenw. von Chloraluminium 149. — Einw. von Chloraluminium auf Naphtalin in der Wärme 151. — Einw. von Phtalychlorid auf Benzol bei Gegenw. von Chloraluminium 164. — Directe Verbindung von Sauerstoff u. Schwefel mit Benzol u. Toluol 372. — Directe Fixation von Kohlensäure, schwefliger Säure u. Phtalsäureanhydrid durch Benzol 516. — Durol 581. — Einw. einbasischer Anhydride auf Benzol bei Gegenw. von Chloraluminium 595. — Einw. von Metallchloriden auf ein Gemenge von Benzylchlorid u. Benzol 678.
Friedländer, C., und E. Herter, Wirkung der Kohlensäure auf den thier. Organismus 682.
Friswell, R. J., u. A. J. Greenaway, Thalliumplatincyanid 37.
Fritsch, H., Erregung der Elektricität durch Druck u. Reibung 673.
Fröhlich, J., Einführung des Princips der Erhaltung der Energie in die Theorie der Diffraction 370. 545. — Intensität des gebeugten Lichtes 465.
Frölich, O., Himmelswärme, Temperatur des Weltraumes und mittlere Temperatur der Atmosphäre 321.
Fromme, C., Magnetische Experimentaluntersuchungen 481.
Frommel, s. de Clermont.
Fronmüller, C., Doppelsalze d. Thalliumcyanürs 178.
Fuchs, Th., Gliederung der jüngeren Tertiärbildungen Ober-Italiens 488.
Fudakowski, H., Milchzuckerabkömmlinge 546.
Fürbringer, P., Nachw. des Quecksilbers im Harn mittels Messingwolle 726.
Fuess, R., Verbesserungen in der Befestigung von Milchglasscalen an Thermometern 352.
Funaro, A., Mutterlaugen der Salinen von Volterra 616.
Funk, K., u. Ad. Eltze, Bereitung von phosphorsaures Natron enthaltenden Seifen 464.
Gabriel, S., u. A. Michael, Einw. von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride 149. 534. 756.
Gad, Joh., Zur Lehre von der Fettresorption 711.
Gaehtgens, C., Zersetzungsproducte des Leimes 264.
Gail, Fr., Dioxydiphenylketon 436.
Gal H., u. Etard, Einw. von Barytwasser auf Strychnin 693.
Galloway, R., Extraction des Jods u. Broms aus dem Kelp 696.
Garnier, J., Garnierit 811.
Garret, Photogr. Momentverfahren von Klary-Boissonnas 768.
Garside, Th., Ausbessern von Platingefässen 666.
Gaudchaux-Picard, E., Trennung von Thier- u. Pflanzenfaser in gemischten Geweben 272.
Gautier, Arm., Catechine 303. — „Umgeschlagener" Wein im südl. Frankreich 503. — Farbstoffe des Weines 601. — Eisenhaltiger Farbstoff der rothen Weine 634.
— Ferd., Dichte Stahlgüsse 266.
Gawalovski, A., Aufbewahrung der Chromsäure 595. — Quant. Analyse von Producten der Blutlaugenfabrication 759.
Gayson, U., Inversion und Alkoholgährung des Rohrzuckers durch die Pilze 134. — Alkohol. Gährung mit Mucor circinelloides 615. — Const. der inactiven Glykose im Rohrzucker u. in den Melassen 677.
Geary, s. Roswag.
Gebhard, F., s. R. Fittig.
Geissler, E., Bestimm. der Säure in Oelen 152.
— H., Bestimm. des Wassergehaltes der Milch 656.
Geistodt u. Plicque, Entfärben u. Reinigen von Zuckersäften 272.
Genth, Neue Tellurerze 151.
Geoghegan, E. G., Die anorgan. Gehirnsalze u Bestimm. des Nucleins im Gehirne 264.
Gérard, Willm u. Bouchardat, Neue Farbstoffe 272.
Gerichten, E. v., Chlorcymol aus Thymol 277. — Stellung von Chlor und Brom im Cymolkerne bei directer Chlorirung und Bromirung des Cymols 494. — Chlor- und Bromdinitrocymol und sog. festes Nitrocymol 564. — β-Chlorcymol aus Thymol 755.
— u. W. Rössler, Oxyparatoluylsäure 421. 709.
Gerlach, G. Th., Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen u. aus den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabrication 192. — Gewinn. des Schwefels mit überhitztem Wasserdampf 814. — Darst. von Soda 400.
Gerland, B. W., Sulphate des Vanadtetroxydes 147. 194.
— Erfinder des Tellers der Luftpumpe 129. — Kathetometer von Breithaupt u. Sohn 545. — Heizwerth von Braunkohlen 31.
Gernez, D., Krystallisation gesättigter Lösungen

449. — Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten 481. — Hervorrufen der Zersetzung explosiver Stoffe u. des Siedens überhitzterLösungen durch schwingende Bewegung 713.
Gerrard, Pilocarpin u. seine Salze 432.
Ghilain, s. de Koninck.
Giesel, F., Plastilina 250.
Giffard, H., Darst. von Wasserstoff 296.
Giglioli, J., Einw. verschiedener Oxydationsmittel auf conc. Mannitlösungen 659.
Gille, Gelbes Quecksilberoxyd 559.
Gilm, H., Flammenreaction der Borsäure als Vorlesungsversuch 418.
Giltay, J. W., Neuer Quecksilbercommutator 274.
Giutl, H. E., Vork. u. Handelsverhältnisse des Petroleums in Rumänien 822.
Girard, Ch., Einw. von Baryt auf die Sulphoderivate des Violanilins 168.
— u. Caventou, Einw. des Azoxybenzols auf primäre u. secundäre Monamine 150. — Einw. von Azoxybenzid und Azobenzid auf primäre, secundäre u. tertiäre Monamine 692.
— u. A. Pabst, Lösungsvermögen der Acetate für Nitroalizarin 614.
— s. E. Caventou.
— s. Pabst.
Gladstone, J. H., u. A. Tribe, Einw. des Kupferzink-Paares auf alkalische Oxysalze 193. 290. 418. 514. — Analogien zwischen der Wirkung des Kupferzinkpaares u. des occludirten sowie nascirenden Wasserstoffs 579.
Glan, P., Einfl. der Dichtigkeit eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes 161.
Godeffroy, R., Eigenschaften einiger Cäsium- u. Rubidiumverbindungen 162.
— u. C. Ledermann, Unterscheidung der Chinaalkaloide 108.
Göhring, Bleich- u. Färbeapparat für Garnkötzer 73.
Göppert, H. R., Zur Geschichte der Pharmacie 166.
Götter, H., u. A. Michaelis, Einw. von Wasser auf Phosphenylchlorid 472.
Göttig, Chr., Neuer Aether des Glycerins 4.
Goldschmidt, A., Aethylidenimidsilbernitrat 595. — Die drei isomeren Tolidine 709.
— s. C. Liebermann.
— V., Goldprobe durch Farbvergleichung 600. — Unterscheidg. der Zeolithe vor dem Löthrohre 634.
Goldschmieden, s. Löwig.
Goldschmiedt, G., Zersetzungsproducte eines Ammoniakgummiharzes durch schmelzendes Kalihydrat 256. 472. 725. — Idryl 71. 857. — Idrialin 695.
— s. L. Barth.
— s. Fr. Exner.
Goltstein u. N. Zunts, Physiolog. Wirkungen des Stickoxydulgases 615.
Goppelsröder, Unterscheidung des künstlichen Alizarins vom Krappextract 528.
Gorman, Ch. St., Fabrication von Kalium- und Natriumchromat 689.
Gorup-Besanez, E. v., Chem. Analyse der Schönbornsquelle bei Kissingen 616.
Gossmann, Arth., s. O. Wallach.
Gottfriedsen, E., Gerben von Leder mit Eisensalzen 152.
Gouy, Transparenz der gefärbten Flammen 370.
Grabowski, J., Verbindungen von Naphtalin mit Chloral 230.
Gradmann, A., s. W. Michler.
Graebe, C., Alizarinblau 360. 710.
— s. H. Caro.
Grandeau, L., Einfl. der atmosphär. Elektricität auf die Ernährung der Pflanzen 648.
Gratama, W. D., Gewichtsanal. Bestimm. der Glykose 601.
Grawitz, Sam., Nitroderivate des Alizarins 565. — Nicht nachgrünendes Anilinschwarz 568.
Greenaway, A. J., s. R. J. Friswell.
Greene, W. H., Neue Bildungsweise des Aethyloxydes 469. — Zersetzg. des Aethylalkohols durch Chlorzink bei hohen Temperaturen 469.
— s. Le Bel.
Gréhant, N., Absorption von Kohlenoxyd durch den Organismus 391.
Grete, E. A., Xanthogens. Kalium als Mittel zur quantitativen Bestimm. von Schwefelkohlenstoff, Kupfer u. Aetzalkalien 151. — Bestimm. der Salpetersäure als Ammoniak 711. — Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Substanzen 711.
— s. Ph. Zöller.
Griess, P., o-Azobenzoësäure 39. — Metadiamidobenzol als Reagens auf salpetrige Säure 391 — Neue Benzoësäurederivate 756.
Griessmayer, V., Bestimm. des Glycerins und Hopfenharzes im Biere 255. — Die Säuren des Bieres 254. — Rundschau auf dem Gebiete der Brauerei 266. 442. 634. 697. — Salzgehalt der englischen Biere 699.
— u. W. Schultze, Berechnung des Extractgehaltes u. der Schüttung 698.
Grodzki, M., s. G. Krämer.
Gröbe, C., u. F. Lürmann, Generator zur Erzeugung von Heizgasen 32.
Gröger, Fr., Vork. der Edelmetalle im westlichen Amerika 233.
Grosheintz, H., Darst. des Methylallyls 244. — Darst. von Allylbromid 659.
Gross, Th., Elektrolytische Ströme durch feste Salze 33.
Grossmann, J., Bestimm. der Hyposulphite und Sulphite auf indirectem Wege 567.
Gruber, M., Oxydationsprod. der Protocatechusäure 341. 724.
— s. Musculus.
— s. H. Weidel.
Grüneberg, H., Apparat zur Verarbeitung v. Ammoniakwasser auf ammoniakalische Producte 192. — Herstellg. von Strontiumcarbonat 800
Grützner, P., Bildung u. Ausscheidung von Fermenten 550.
Gruner, M. L., Formen u. innere Dimensionen der Hohöfen 458.
Gscheidlen, R., Erzeugung von Blutkrystallen 166. 576. — Bestimm. des Zuckergehaltes der Milch 168

Guareschi, J., Die sog. abnormen Dampfdichten 82. — Thialdin und Carbothialdin 644. — Aethylidendisulphosäure 690.
Gümbel, C. W., Japanesisches Porcellan 366.
Günsberg, Rud., Colorimeter z. Bestimm. der Farbenintensität von Flüssigkeiten 579. — Verbrennung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe des Petroleums im Sauerstoffgase 583. — Reinigung magnesiahaltiger Wasser 584.
Günther, C., Umkehrung der farbigen Natriumlinie 82.
Guimet, E., Ultramarin u. dessen Farbe 85. 147. 179.
Gukassianz, P., Bildung des rohen Corallins; Einw. von Oxalsäure auf Resorcin 597.
Gunning, J. W., Sauerstoffgasfreie Medien 230. — Anaërobiose bei den Fäulnissbakterien 504. — Anaërobiose der Mikroorganismen 615. — Chem. Constitution der Rübenzuckermelasse 791. — Lebensbedingungen niederer Organismen 799.
Gustavson, Bromirungsverfahren mit aluminiumbromidhaltigem Brom 614.
Guthrie, Fr., Ueber festes Wasser 351.
Gutzkow, Fr., Darst. von Soda 400
Guyard, A., Synthese der Phtalsäure 308.
Guyot, Analyse des Schwalbenkothes 335. — Kirsch- u. Pflaumenkernöl 523. — Darst. von Bromal 591.
Haarmann, W., Künstl. Darstell. von Vanillin 576.
Haas, B., Studien über das Reifen der Trauben 700. — Mostwage 727.
Haberlandt, Fr., Einfl. des Frostes auf gequollene Leinsamen und die daraus gezogenen Leinpflanzen 488. — Verdunstung des Wassers aus dem Boden 830.
Habermann, J., Derivate des Dimethylhydrochinons 339. 547.
Hänlein, H., Bau u. Entwicklungsgeschichte der Samenschale von Cuscuta europaea L. 598.
— s. F. Nobbe.
Hässelbarth, P., Die für Gerstenpflanzen geeignetste Form des Stickstoffs 488.
Häussermann, C., Zur Kenntniss der amerikan. Benzine 344. — Zur Geschichte der Anilinfabrication 521.
Haga, H., Elektromotor. Kraft erzeugt durch das Strömen von Wasser in Capillarröhren 64.
Hagen, J., s. Worm Müller.
Hager, H., Darst. von Bromwassersäure 52. — Tereben 52. — Unterscheidg. der Kunstbutter von der Kuhmilchbutter 72. — Zur Unters. des Wachses 87. — Butterproben 199. — Unters. der Butter 333. — Insecticidischer Bestandtheil der Blüthen von Pyrethrum corneum u. roseum 368. — Beseitigung der Flecke durch Pyrogallussäure in Leinen 408. — Glycerin in Berührung mit einem Gemisch von Natriumdicarbonat und Borax 408. — Quant. Bestimm. des Weingeist- u. Extractgehaltes der Weine 409. — Unters. von Milch auf Stärkemehl 783. — Bitter schmeckende Mischung von Borax oder Borsäure mit Salicylsäure 784.
Hahn, E., Hexachlorkohlenstoff 753.
Haitinger, L., Nitrobutylen 705.
Haller, A., Jodderivat des Camphers 819.
Hallock, E. J., Vorlesungsversuch zur Erläuterung der Ammoniaksodafabrication 17.
Hamburger, E. W., Aufnahme u. Ausscheidung des Eisens im Organismus 682.
Hammarsten, Ol., Paraglobulin 648. 711.
Hammerschlag, W., Anthrachinoncarbonsäure, Oxyanthrachinoncarbonsäure u. Alizarincarbonsäure 180.
Hampe, W., Bestimm. des Zinks in seinen Erzen 440. — Bestimm. des Kupferoxyduls im Kupfer 600.
Handl, Al., u. R. Pribram, Methode zur Bestimm. des Siedepunktes 205.
Hanhardt, U., s. W. Michler.
Hankel, W., Crookes' Radiometer 129.
Hannay, J. B., Prüfung von Substanzen nach der Zeitmethode 2. — Verbindungen des Calciumsulphates 18 — Neue Manganreaction 41. 600. — Volumetr. Bestimm. der Cyanide 375. 600. — Einw. von Brom auf Schwefel 514. 609. — Einw. von Jodtrichlorid auf Schwefelkohlenstoff 580.
Hanriot, Darst. des Propylglykols 469. — Isomeres des Monochlorhydrins von Glycerin 469. -Trimethylglyceramin 501.
Hansel, V., Phosgenitkrystalle von Monte Poni auf Sardinien 358.
Hansemann, G., Photoelektricität 129. — Einfl. des Lichtes auf den elektr. Leitungswiderstand von Metallen 129.
Harcourt, A. V., Neue Lichteinheit für die Photometrie 1.
— u. Lupton, Abscheidung des Stickstoffs aus der atmosphär. Luft 2.
Hardmann, E. T., Anwendung der Sonstadt'schen Lösung zur Trennung von Mineralien 343.
Hardtmuth, Fr., α-β-Dimethylacetsuccinsäureester u. symmetrische Dimethylsuccins. 516.
Hargreaves, J., Apparat um Gase mit festen Körpern in innige Berührung zu bringen 192. — Darst. von Kalium- u. Natriumsulphat 432.
Harrow, G., Pyrotritar- u. Carbopyrotritarsäure 611. 707.
Harst, L. J. van der, Diastatisches u. peptonbildendes Ferment in den Gartenbohnen 279.
Hartmann, Aug., Phosphoritdistricte in Spanisch-Estremadura 104.
— J. M., Regeneratoren zur Winderhitzung für Hohöfen 697.
— O, Darst. von Propylglykol 227.
Hasenclever, R., Röstöfen für Schwefelkies und Zinkblende 285. — Röstöfen für schwefelhaltige Erze 317.
Hasse, G., Einw. von Tetrakohlenstoff auf substituirte Phenole in alkalischer Lösung 131.
Haubst, P., Volumetr. Bestimm. der Schwefelsäure in Wässern 54.
Haugk, Fr., Reagentien auf unterschwefligs. Natron 583.
Hautefeuille, P., Künstl. Darst. des Orthits 7. — Krystallisation der Kieselsäure auf trocknem Wege 465.
Hebré, E., s. E. Varenne.
Hecht, O., Hexoylen aus Mannit 545. — Oxydationsproducte des Hexylens aus Mannit 580.

Hecht, O., Oxydationsprod. des β-Hexyljodürs, Hexylenbromürs und Monobromhexylens aus Mannit 676.
— — und Jos. Munier, Oxydationsproducte des Hexylenglykols aus Mannit 580. — Isoheptylsäure aus β-Hexyljodür 786.
Heckel, Ed., Einfl. der Salicylsäure, des Thymols etc. auf die Keimung 773.
Hehner, O., Analyse des Butterfettes 174.
Heiden, E., Beiträge zur Stickstoffnahrung der Pflanzen 813.
Heinrich, Bestimm. von Dextrose u. Invertzucker neben Rohrzucker 409.
— O., s. E. Erlenmeyer.
Heintz, E., Ausmittelung der Gifte organischer Natur 601.
— W., Ursache der Entstehung des Vinyldiacetonamins 262. — Unters. der Butter auf fremde Fette 624. — Amidotrimethyloxybuttersäure 629. — Einw. von Blausäure auf salzs. Diacetonamin 630. — Benzaldiacetonamin 645. — Vanillodiacetonamin 754.
Heinzelmann, G., Derivate der Metadisulphobenzolsäure 149.
— Rob., Dehydroschleimsäure 659.
Hell, C., Einw. des fein vertheilten Silbers auf reinen aus krystallisirter Säure dargestellten Monobromisobuttersäureäthylester 495.
— u. O. Mühlhäuser, Essigsäuredibromid 116. — Katalytische Wirkung d. Schwefelkohlenstoffs auf ein Gemenge von Brom u. Essigsäure oder Ameisensäure 213.
Helmholtz, Galvan. Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus d. mechan. Wärmetheorie 193. 210.
Hemilian, W., Synthese des Diphenylenphenylmethans u. des Dyphenylentolylmethans 196. — Constitution des aus Tryphenylmethanchlorid durch HCl-Abspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffs 457.
Hempel, W., Gleichzeitige elementaranalyt. Bestimm. von Kohlenstoff, Wasserstoff u. Stickstoff 726.
Hemptinne, A. de, Apparat zur Concentration v. Schwefelsäure auf 66° B.
Hennig, R., Bereitung von Schaumwein durch Sättigung mit Kohlensäure 110. — Herstellung des schwarzen Lederlackes u. lackirter Ledersorten 817.
Henninger, A., Peptone 551. 615.
Henry, L., Aetherbildung der organ. Säuren mittels Salzsäure 69. — Constitution d. Diallyls 628. — Diallylen 642.
Hensgen, C., Beitrag zum Deacon'schen Chlorprocess 296. — Einw. von Salzsäure auf Doppelsalze der Schwefelsäure 876. — Einw. von trockner gasförm. Salzsäure auf Sulphate 786.
Henze, A., Eigenthüml. Oxydation des Aluminiums 380.
Hepp, Additionsproducte des Trinitrobenzols u. and. Nitroverbindungen 596.
Hermann, R, Atomvolume u. spec. Gewichte organischer Verbindungen 276. — Constitution d. isomeren Alkohole 579.
Herrburger, A., Aetzwasser für verschiedene Metalle 480.
Herter, Erw., Einwirk. schmelzenden Kalis auf Glycerin 580.
— — s. E. Baumann.
— — s. C. Friedländer.
Herth, Rob., Chem. Natur des Peptons und sein Verhältn. zum Eiweiss 197.
Herwig, H., Wärmeentwickelung durch Drehen von Molecularmagneten 497. — Wärmeentwickelung durch Drehen von elektrolyt. Molekülen 498.
Hersfeld, H., Abkömmlinge des Paraoxybenzaldehyds 132.
Herzig, Jos., Zwei neue isomere Cyanursäuren 678.
Hess, F., Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit 235.
— J. J., Broncefarben 13.
Hesse, O., Chinidin; Alkaloide der Chinarinden, Pereiro-Rinde 133. — Opt. Drehungsvermögen flüssiger u. gelöster Substanzen 460. — Glykose 534. — Phlorose 546. — Alkaloide des Sabadill-amens; Chinidin; Amyrin und Icacin 548. — Phytosterin u. Cholesterin 549. — Cynanchol 550. — Euphorbon 550. — Conchininsulphat 582. — Alkaloide der Loturrinde 693. — Chininsurrogate 693. — Chinaalkaloide 693. — Cinchonidin 711.
— — s. J. Jobst.
— W., Bestimm. der Kohlensäure in der Luft 790.
Hessert, Jul., Phtalid u. Mekonin 214.
Heumann, K., Silberultramarin 37.
Hewitt, D. B., Zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen 852.
Heyden, Fr. v., Fleischconservirung 648.
Hilger, A., Mineralbestandtheile der Meerrettigwurzel 597.
Hill, D., s. W. Black.
— H. B., Pyroxanthin 323. — Zur Harnsäureformel 724.
— — s. O. R. Jackson.
— — s. C. J. Mabery.
Hillebrand, F. W., s. R. Fittig.
Himly, C., Prüfung von Brunnenwasser auf Leuchtgas 663. — Unterscheidg. von geöltem und nichtgeöltem Weizen 715.
Hintz, E., Pyren 132.
Hochstetter, v., u. F. Teller, Neuer geolog. Aufschluss im Gebiete der Carlsbader Quellen 358.
Hodgkinson, W. R., s. M. Conrad.
Höfer, H., Herstellung u. Ausrüstung der Petroleum-Bohrbrunnen u. der Transport des Rohöls in Nordamerika 200.
Hönig, M., Derivate des Dimethylresorcins 354. 547. — Bestimm. des Ammoniaks mit unterbromigs. Natron 440.
Hörmann, O., s. Liebermann.
Hoffmann, E., Verbindungen der Alkalien mit Salicylsäure 406. — Prüfung der Aqua florum Aurantii 408.
— R., Ultramarin 738.
Hofmann, A., Hippursäurebildung in der Niere 437.
— A. W, Dreisäurige Phenole im Buchenholztheeröl und über den Ursprung des Cedriret

247. — Darst. der geschwefelten Amide 229. 341. — Aethyläther der Pyrogallussäure und das Cedriret der Aethylreihe 436. — Farbabkömmlinge der Pyrogallussäureäther 691. — Dampfdichtebestimmung 721. — Methylaldehydbildung 722.
Hofmann, P. W., Selbstentzündung des Wasserstoffes an der Luft durch fein vertheiltes Zink 351.
Hofmeister, Fr., Rückbidung von Eiweiss aus Pepton 552. — Abscheidung d. Eiweisses aus thier. Flüssigkeiten 635.
Holdermann, E., Kupferhaltige Speisen; Eisenalbuminat 616.
Hollway, J., Darst. von Chromeisen u. einer Legirung von Chrom, Mangan und Eisen 288. — Erzeug. von Siliciummetallen 448.
Homann, Fr. W., Quercit, ein fünfsäuriger Alkohol 194.
Hoogewerff, S., u. W. A. van Dorp, Oxydation einiger stickstoffhaltigen Verbindungen mittels Kaliumpermanganat 63. 614.
Hoppe-Seyler, F., Ueber Gährung 180. — Darst. des Blutfarbstoffes 181. — Bestimm. der Albuminstoffe in der Kuhmilch 280. — Reducirende Wirkungen des Palladiumwasserstoffes 306. — Oxyhämoglobin u. Methämoglobin 310. — Gährungsprocesse 680. — Eigenschaften des Blutfarbstoffes 681.
Hornbostel, C., Anwendg. von sauerstoffreicher Luft in Gebläseöfen 88.
Horstmann, A., Verwandtschaft des Sauerstoffes zu Wasserstoff u. Kohlenoxyd 146. — Dampfdichtebestimmung u. Dampfdichte der Essigsäure 227. — Const. des Dampfes der Essigsäure 629.
Hortmann, C., Beziehungen zwischen der äusseren Erscheinung des Roheisens u. seinen inneren Eigenschaften 266.
Houzeau, A., Acidimetrie 72. — Ammonimetrie 167. — Volumetr. Bestimm. der Sulphate in den Wässern 648.
Huber, K., Tyrosin u. sein Vorkommen im thier. Organismus 310.
Hübner, H., Einw. von Säurechloriden auf d. Abkömmlinge von Amiden 130.
Hüfner, G., Ueber d. Quantität Sauerstoff, welche 1g Hämoglobin binden kann 216. — Quant. Spectralanalyse und neues Spectrophotometer 225. — Harnstoffbestimmung mit Hülfe von unterbromigs. Natrium 303.
Huggenberg, C., α-Aethylacetsuccinsäureester u. Aethylsuccinsäure 533.
Huizinga, Neuer, leicht herstellb. Dialysator 391.
Humrey, Ausscheidung von Thonerde aus Phosphaten 832.
Hummel, Jul., Diphensäure 661.
Hunnius, H., Acetophenonderivate 70.
Hunter, R. M., Zur Geschichte der Hohofenformen 137.
Husson, Butterprobe 175.
Hurter, Ferd., Functionen des Gloverthurmes 344. 569. — Anemometer für Laboratoriumsgebrauch 626.
Husemann, Th., Zur Toxikologie der Apocyneen 166.
Hussak, E., Die basaltischen Laven der Eifel 439.
Hutchings, M., Auffindung geringer Mengen Wismuth 167.
Huyard, H., Knochenbrennofen mit Benutzung d. Nebenproducte 250.
Iles, A. W., u. I. Remsen, Oxydation der Xylolsulphosäuren 213. 471. — Oxydation d. Xylolsulphamide 324. 647. — Neue Bildungsweise d. α Oxyisophtalsäure 373.
— s. C. Fahlberg.
Ireland, J., Blair's Eisendarstellung 697.
Isambert, Dissociation des kohlens. Baryts 178. — Dissociation des Chlorhydrates 260. — Untersuchung über den Chlorschwefel 289. — Wärmetönung bei der Bildung ammoniakalischer Metallchloride 385.
Jablochkoff, Elektrische Lampe 227.
Jackson, C. L., u. A. W. Field, Parachlorbenzylchlorid 471.
— u. J. H. White, Substituirte Benzaldehyde 547.
— s. C. F. Mabery.
— O. R., und H. B. Hill, Mucobromsäure 228. 722.
Jacobsen, Osc., Xylolsulponsäure und Xylenole 179. — Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren 278. 373. — Const. der Metaxylolsulphonsäuren 471. — Isoxycuminsäure aus Carvakrol 547. — Oxydat. der Metaxylolsulphamide 693.
— u. E. Weinberg, Dibrommetaxylolsulphonsäure 693.
Jacobsohn, s. Brünjes.
Jaffe, M., Verh. der Benzoësäure im Organismus der Vögel 38. — Ornithursäure und Derivate 293. — Synthetische Vorgänge im Thierkörper 681.
— s H. Meyer.
Jahn, H, Die warmen Quellen von Thermopylae 280.
Jahns, E., Verh. des Borax zu Salicylsäure u. d. Borsäure zu Salicylsäuresalzen 389.
Jamin, s. Deville.
Jannasch, P., u. Chr. Rump, Auffindung d. Vanillins in d. Siambenzoë 711.
Japp, F. R., s. R. Anschütz.
Jawein, Hexylen aus Dimethylpropylcarbinol 628.
Jehn, C., Werthbestimmung des Essigs 136.
— K., Oxydation von metallischem Aluminium 380.
Jennings, E. P., Analyse einiger Tellurerze 135.
Jeremin, Verh. von Ozon zu Oxalsäure 514.
Jericka, A. G., Sind die Kühlschiffe überflüssig? 697.
Jobst, J., Gerbsaure Verbindungen des Chinins 423.
— u. O. Hesse, Neuer Betandtheil der Cotorinden 534.
Joclét, V., Darstell. des flüssigen Indigocarmins 157.
Jodin, V., Vegetabilisches Glykogen 165.
Jörgensen, S. M., Platinoxyduloxyd 212. — Verhalt. des Wasserstoffplatinchlorids gegen Silbernitrat 212. — Wasserfreies Ferridnatriumpyrophosphat 243.

Johanson, Edw., Chem. Bestandtheil der Weiden 615.
Johnson, G. S., Einige Polyjodide 316. — Polyjodide 453. — Ammoniumtrijodid 627. 690. — Occlusion von Wasser im Kupfer 658.
— J. H., Darst. von Alizarinfarbstoffen 64. — Ueberziehen von Eisen mit Platin 112.
— S. H., Darst. von Glykose aus Getreide 719.
Jolin, S., Bromderivate d. Naphtalins 86.
Jones, F., Einw. v. Reductionsmitteln auf übermangans. Kalium 163. 434.
— G., Volumetr. Bestimm. des Zuckers 168.
— H. C., Neue Methode zur Bestimm. d. Siedepunktes 227.
Jonge, D. de, Secret d. Talgdrüsen d. Vögel etc. 711.
Jordan, P., Fabrication von Eisenmangan und Flüchtigkeit des Mangans 520.
Jourdan, T., Galvanische Fette mit einer Flüssigkeit 60.
Judson, E., Sprengmittel 272.
Jüptner, H. v., Neue Methode der quantitativen Unters. von Gold- und Silberlegirungen 695.
Jungfleisch, Reciproke Umwandl. d. Fumar- und Aepfelsäure 677.
— E., s. L. de Boisbaudran.
Just, L., Wirkung d. Wärme auf die Keimfähigkeit der Samen 399.
Kachler, J., Verbindungen aus der Camphergruppe 264. 341. — Borneocampher 325.
Kämmerer, Schwefelverbind. in Cämenten 477.
— H., u. E Benzinger, Jodabkömmlinge der Phenole 354.
Kaiser, Albert's photographischer Naturfarbendruck 160.
Kalbfleisch, Fr. W., Combinirter Blei- u. Platinapparat zur Concentration der Schwefelsäure 480.
Kallab, F. V., Bleichen von Thierfasern 272. — Bleichverfahren für animalische Gespinnstfasern 602.
Kalmann, W., u. F. Böcker, Einw. von Gypslösungen auf eine Ackererde 488.
Kamenski, J., Einw. der Halogene auf Guanidinsalze 371. 708.
Karmarsch, K., Gesetzmässigkeit der Volumänderungen bei Metalllegirungen u. Mischungen von Flüssigkeiten 33.
Karsten, G., Salzgehalt u. Temperatur der Ost- u. Nordsee 578.
Kasalovsky, J., Gasfeuerung beim Dampfkesselbetriebe 823.
Kasanzeff, Zusammensetzung d. flüssigen Goldamalgame 611.
Kaschirsky, M., Einw. von Zinkmethyl auf Bromanhydride der Monobromsäuren der α-Reihe 498.
Kathreiner, Fr., Gerbstoffbestimmungsmethoden 344. 423.
Kaufmann, Const., Zersetzung des Blutes durch Bacillus subtilis 294.
Kayser, R., Vernickelung 127.
Kechnie und Genteles, Reinigung von Schwefelsäure 816.
Keith, N. S., Metallurgische Fällung d. Kupfers durch den elektr. Strom 282. — Entsilbern u. Raffiniren von Werkblei mittels Elektrolyse 809.
Kelbe, W., Naphtylphosphor- und -arsenverbindungen 693.
Kellermann, Chr., Stoffwanderungen in d. vegetirenden Kartoffelpflanze 604.
Kelly, O'Neil F., Einw. von Chlorkohlensäureäther auf sauerstoffhalt. Haloidverbindungen der fetten Reihe 643.
Kempf, J. A., Thonerdehaltige Seife 48.
Kern, Verlauf u. Zusammensetzung der Körpergewichtszunahme bei der Mastung der Thiere 820.
— S., Vork. von Sauerstoff im Bessemermetalle 200. — Vork. von Wassersoffsuperoxyd in der Atmosphäre 544. — Schwefel u. Phosphor im Eisen 697.
Kernlter, F., Rothweinbereitung 784
Kerpely, A. v., Verh. phosphorhaltigen Roheisens beim Puddeln 352.
Kessel, Fr., Doppelsalze des unterschwefligs. Kupferoxyduls 68. 705. — Gebromte und gechlorte Essigsäure-Aethyläther 69.
Ketteler, Theorie der longitudinal-elliptischen Schwingungen im incompressibeln Aether 145. 241.
Keussler, Ed., Chrysophansäureartige Substanz der Sennesblätter etc. 597.
Kidd, J., Carburiren von Gas u. Luft mit den Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe 884.
Kielmeyer, E., Rothe Farbenreaction der Holzsubstanz 359. — Das Wasser in den Druckereien, Färbereien und Bleichereien 424.
Kingzett, C. T., Cacaobutter 49. 806. — Constitution der Terpene 119.
— s. B. Paul.
Kinnicutt, L., s. R. Anschütz.
Kirmis, M., Wanderung der Jonen 609.
Klein, D., Eigenthümliche Reaction gewisser polyatomiger Alkohole 291. — Reaction des Borax u. d. Borsäure bei Gegenw. von Mannit 387.
— Fr., s. A. Pinner.
— O., Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid 486. 756.
Kleinert, Chamäleonbürette 599.
Kleinschmidt s. W. Staedel.
Klenze, Zur Milchuntersuchung 767.
Klinger, H., Einw. von Methyljodid auf Schwefe 3. — Thialdehyde 88. 533.
— s. A. Bernthsen.
Klönne, Aug., Reinigungsverfahr. für Gase 478.
Knab, D. Cl., Fabrication von kaustischen Alkalien, Chlor etc. 719.
Knapp, Fr., Gerben mit Eisenoxydsalzen 240. 477. 602. 718.
— u. R. Ebell, Ultramarin 610.
Knecht, W., Moleculargewichtsbestimmungen 100.
Koch, K. R., Dickenmessung mittels des Sphärometers 465.
Köhler, H., Verh. von Schwefelwasserstoff gegen Kohlensäure bei Rothgluth 198.
— W., Zusatz von Mangan-Siliciumlegirungen bei Stahlgüssen 54. — Schlagende Wetter in Steinkohlengruben 199. — Zinkgewinnung bei

ununterbrochenem Betriebe im Gebläseschachtofen 266. — Annähernde Bestimmung des Metallgehaltes von Erzen durch Ermittelung ihrer spec. Gewichte 423.
Koenig, F., Schwefelkohlenstofflampe zur Desinfection von Kellern etc. 305.
— J., u. Mutschler, Bestimm. des im Wasser gelösten freien Sauerstoffes u. Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers 71.
Koenigs, W., Einwirk. von salpetriger Säure auf Benzolsulphinsäure 388. — Einw. von rauchender Salpetersäure u. salpetriger Säure auf Benzolsulphinsäure 708.
Koettstorfer, J., Nachw. von Jod im Meerwasser 618.
Kohlrausch, F., Dichtigkeitsmaximum einer Mischung von Schwefelsäure u. Wasser 305. — Ermittelung von Lichtbrechungsverhältnissen durch Totalreflexion 481.
— O., Reinigung roher Zuckersäfte mittels Thonerdehydrat 185.
Kohn, S., Einige Spaltungsproducte der Eiweisskörper 297.
Kolbe, H., Kritik der Rectoratsrede von Kekulé über d. wissenschaftlichen Ziele u. Leistungen der Chemie 259. — Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben des Dr. R. 259. — Darstell. von Salicylsäure u. deren Homologen 478. — Anhaltender Genuss von Salicylsäure 583.
Kollmann, Photometr. Temperaturbestimm. 72. — Anordnung und Construction der Luppenwalzwerke 282.
Koninck, L. L. de, Kipp'scher Apparat zur Entwickelung von Chlorgas 598.
— u. Ghilain, Zustand des Siliciums im Bessemerstahle 602.
Kopfer, F., Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen 54.
Kopp, H., Methode der Moleculargewichtsbestimmung 418.
Korschelt, O., Sake, das alkohol. Getränk der Japaner 775.
Kosmann, C., Umwandlg. des Morphins in Glykose 693.
Kossel, Alb., Chem. Wirkungen der Diffusion 715.
Kossow s. Dragendorff.
Krämer, G., u. M. Grodzki, Säuren d. Holzessigs u. Zusammenhang ders. mit den sog. Holzölen 643.
Krafft, F., Destillation des Ricinusöles im luftverdünnten Raume 69. — Undecolsäure 676.
Krakau, Styrol u. dessen Polymeren 632.
Krauch, C., Nachw. einiger hauptsächlichen Surrogate im gemahlenen Kaffee 235. — Ungeformte Fermente im Pflanzenreiche 597.
Kraus, C., Kohlensäurequellen chlorophyllgrüner Pflanzen 135.
Kraut, K., Cymol aus Cuminalkohol 546.
Kressner, G., Synthese der Brenzweinsäure 515.
Kretschmar, M., Zur Analyse des Butterfettes 104.
Kretschy, M., Trisulphoxybenzoësäure 324. 471. 724.
— s. F. C. Schneider.
Krieger, Extraction des Kalkes aus Knochenkohle mittels Kohlensäure 138.
Kriloff s. Flawitzky.
Kröncke, Silberextraction 42.
Krosz, J., Trinkwasser Husums 536.
Kühne, W., Zur Geschichte der feuchten Gaskammern 481.
Kühnemann, G., Flüchtige u. nichtflüchtige Bestandtheile des Hopfens 573. — Continuirlich wirkender Apparat z. Scheidung von löslichen u. unlöslichen, flüchtigen und nicht flüchtigen Substanzen 752.
Kuleschoff, Hehner'sche Butterprobe 344.
Kundt, A., Demonstration des verschiedenen Wärmeleitungsvermögens der Gase 65. — Einfl. des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbirender Medien 498.
Kupferberg, H., zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren 263.
Kurbatow, A., s. F. Beilstein.
Ladenburg, A., Aldehydine, eine neue Classe v. Basen 373. 709. — Erkennung von Orthodiaminen ihren Isomeren gegenüber 374. — Absoluter Siedepunkt 449. — Synthese organischer Basen 645. — Experimentelle Ortsbestimmungen 725.
— u. Th. Engelbrecht, Phenylaldehyde 725.
— u. L. Rügheimer, Aldehydine 725.
Laiblin, R., Zur Kenntniss des Nicotins 133.
Lamy, A., Löslichkeit d. Kalkes in Wasser 178. 594.
Landauer, J., Absorptionsspectrum d. Safranins 785.
Landerer, X., Nickelblüthe-Vorkommen in Griechenland; Zinkerze in Griechenland 156. — Bimssteine auf der Insel Mylos 272.
Landgrebe, Osc., Cyanguanidine 502. — Oxydation d. Ditolylparabansäure 502.
Landolph, Fr., Einw. v. Fluorbor auf organische Substanzen 248. 249. 293. 563. — Synthese von Kohlenwasserstoffen 487.
Landolt, H., Optisches Drehungsvermögen 35.
Landrin, Ed., Ammoniakalische Citrate 499.
Landshoff, L., Methylderivate des α-Naphtylamins 390.
Lang, V. v., Reibung zwischen Wasser und Luft 210. — Theorie der Circularpolarisation 337.
Lange, W., Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen 458.
Langer, J. H., Ueber die Freiberger Hüttenwerke 823.
Langfurth, A., Bromderivate der Metamidosulphobenzolsäure 263.
Lapper, E., s. Ch. A. Bell.
Larsen, G., Trennung von Kupfer und Zink 618.
Lasaulx, A. v., Opt. Verhalten und Krystallform des Tridymits. 725.
Laskowsky, N., s. A. Sabanin.
Laspeyres, H., Dichtigkeit des Luftpumpenverschlusses gegen Wasserdampf 65.
Lassar, O., Irrespirable Gase 183.
Latschinoff, Oxydationsproducte der Cholsäure und der aus Gehirncholesterin erhaltenen Cholestensäuren durch Kaliumpermanganat 87.
Laubenheimer, Aug., Zur Geschichte der Nitro-

verbindungen 243. — Orthodinitroverbindungen 581.
Laufer, E., Trennung der krystallinischen Kieselsäure im Gemenge mit Silicaten 184. — Verh. von Kieselsäure zu Phosphorsalz 489.
Laugier, Bestimm. einiger näheren Bestandth. d. Nichtzuckers in Rübensäften etc. 790.
Laur, Fr., Darst. von schwefels. Thonerde 816.
Laurent, Neues Saccharimeter oder Polarimeter 449.
Lauterbach, P., Neue Bildungsweise des Nitroäthans 629.
Lea, C., Verh. des Chlor- und Bromsilbers im Lichte 290. — Ammoniumsilberjodid 467.
Le Bel, J. A., Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf zwei isomere Butylene und auf die Olefine im Allgemeinen 18. — Amylalkohol 276. 643.
— u. Greene, Darst. von normalem Dimethyläthylen 370. — Einw. von Chlorzink auf Methylalkohol 659.
Le Canu, Bereitung des gelben Jodquecksilbers 559.
Lecher, E., Wärmecapacität der Mischungen von Methylalkohol u. Wasser 1. — Verbindungswärme von Kohlensäuregas u. Ammoniakgas zu carbamins. Ammoniak 721.
Ledderhose, G., Chitin u. seine Spaltungsproducte 694.
Ledermann, C., s. R. Godeffroy.
Leeds, A. R., Wasseranalyse 634. — Bestimm. der Salpetersäure 634. — Nachw. von Zink in Mineralien 688.
Lehmann, Jul., Casein- u. Fettbestimmung in d. Milch 9.
— Einfl. der Nahrung auf die Knochenbildung 495.
— O., Physikal. Isomerie amidartiger Derivate des Hydroxylamins 456.
Leo, Holzbeizen 159.
— H., Substituirte Thiamide 117.
Leonhardi, Verfälschung der äther. Oele u. deren Nachweisung 472.
Lepel, F. v., Spectralanalyt. Notiz bezüglich des Saftes der rothen Rübe 41. — Aenderungen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschied. Lösungsmitteln 579. — Weinverfälschung 698.
Lermontoff, Der photograph. Process 129.
— J., Isodi- u. Isotributylen 611.
Lescoeur, H., Einw. von Chlor auf Aethylbromid 580.
— u. Morelle, Identität der Inuline verschied. Ursprungs 645.
Less, E., Wärmeleitung schlecht leitender Körper 321.
Letny, Al., Zersetzung des Petroleums und des Braunkohlentheers durch Ueberhitzen 634. 697.
Lettsom, Rhabdophan 439.
Lévy, A. M., Polarisationsmikroskop zur Bestimm. der Mineralspecies in dünnen Platten eruptiver Gesteine 283.
— M., s. F. Fouqué.
Lewin, Ludw., Umsetzung des Natriumsulphantimoniats im thier. Organismus 661.
Lewy, L., s. Ferd. Tiemann.
Leyser, C., Ch. Ross u. R. Portner, Apparate zum Pasteurisiren des Bieres 718.
Liebermann, C., Zur Formel des Chinhydrons 70. — Polythymochinon 132. — Färbungen der Vogeleierschalen 375. — Violaceïn und Eupitton 568. — Dioxybenzophenon aus Rosanilin 678. — Synthese von Anthrarufin und Chrysazin vom Anthracen aus 710.
— u. K. Boeck, Anthracendisulphosäure 710.
— u. O. Burg, Zersetzung d. Braunkohlentheeröles in der Glühhitze 442.
— u. A. Goldschmidt, Aethylidenimid-Silbernitrat 131.
— u. O. Hörmann, Glykosid der Gelbbeeren u. Rhamnodulcit 503. — Formeln des Rhamnetins u. Xanthorhamnins 710.
— P. Seidler, Chrysarobin u. angebl. Vork. von Chrysophansäure im Goapulver 710.
— L., Vermeintl. Umwandlung von Glycerin in Zucker 100.
Lietzenmeyer, O., Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale Wasserstoff zu absorbiren 243.
Limpach, L., Oxydationsproducte der Stearolsäure 194.
— s. M. Conrad.
— s. J. Wislicenus.
Limpricht, H., Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür u. quant. Bestimm. der Nitrogruppe 184. — Gebromte Sulphobenzolsäuren 263. — Azoxy-, Azo- u. Hydrazoverbindungen 546.
Lindborn, C. G., Cyanverbindungen des Goldes 453.
Lindner, Ad., Zinkerze von Neue-Helene-Grube zu Scharley in Schlesien 295.
Lindo, D., Reaction des Elaterins 167. — Eine krystallinische Verbindung des Brucins 325. — Reaction auf Glykose 712.
Link, A., u. R. Moeckel, Empfindlichkeit einiger Reactionen auf Blausäure 807.
Linnemann, Ed., Unvermögen des Propylens sich mit Wasser zu verbinden 18. — Verh. d. Propylglykols bei höherer Temperatur 454.
— u. B. Brauner, Directe Umwandl. d. Isobutyljodürs in Tymethylcarbinolamin 470.
— u. F. Loydl, Künstl. Aepfelsäure aus Fumarsäure 484.
— u. O. Völker, Synthese des Akroleins aus Dijodaceton 486.
— u. V. v. Zotta, Verh. der β-Dibrompropionsäure gegen Jodkalium 498.
Linossier, s. Chapuis.
Lintner, C., Bier und dessen Verfälschungen 327.
Lippmann, E., u. W. Strecker, Nitrocuminol und Derivate 679.
— u. Vortmann, Verbindung v. Kobaltchlorür mit Anilin 547. — Verbindungen von Nickel- u. Kobaltchlorür mit Theerbasen 680.
— E. O. v., Vork. von Tricarballylsäure im Rübensafte 421.
Lismann, A., Zusatz von Phosphor beim Kupferraffiniren 251.
Lissenko, K., Russisches u. amerikanisch. Kerosin u. die Beleuchtung mit schweren Mineralölen 151.

List, K., Darstellung magnetischer Verbindungen 690.
Livache, A., Zusammensetzung d. in den Früchten enthaltenen Gase 51. — Abnorme Löslichkeit gewisser Körper in alkal. Seifen und Resinaten 665.
Liveing, G. D., u. J. Dewar, Umkehrung der Linien von Metalldämpfen 641.
Loew, G., s. O. Nägeli.
— Osc., Rubidium in der Pflanzenzelle 519.
Löwig, G. u. F., u. Goldschmieden, Darst. von Aetzalkalien u. Thonerdepräparaten 288.
Löwy, Jul., Werthbestimmung des Wismuths u. des käufl. Magisterium Bismuthi 8.
Lohmann, P., Einw. v. Salzsäuregas auf β-Cyannaphtalin u. Alkohol 691.
Lohse, O., Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasgebläsen 97.
Lommel, E., Fluorescenz 161. — Theorie d. Absorption u. Fluorescenz 241. — Theorie d. normalen u. anormalen Dispersion 337. — Theorie der Doppelbrechung 498.
Long, J. H., Einw. v. Wasserdampf auf glühende Holzkohle 609. — Einw. d. alkohol. Kalis auf Bromoform 722.
Longo, v., Verh. d. Asparagins u. d. Bernsteinsäure im Organismus 183.
Longuet, Unters. der Flecke auf Spermagehalt 710.
Lorberg, H., Grundgesetz der Elektrodynamik 321. — Magnetinduction 321.
Losanitsch, S M., Meteor von Sokol-Banja in Serbien 217. — Einw. von Kaliumhydrat auf Tetranitrodiphenylharnstoff 698.
Lossen, F., Anwendung des Sauerstoff-Schwefelkohlenstoff-Lichtes in d. Photographie 312.
Louguinine, W., Therm. Untersuchung einiger Substitutionsproducte d. Essigsäure, Benzoësäure u. d. Phenols 569.
Lowe, A. J. G., s. A. Senier.
Lowndes s. Claus.
Loydl, F., s. Ed. Linnemann.
Lubawin, Chem. Natur d. Nucleïns aus d. Caseïn d. Kuhmilch 181.
Luca, S. de, Spaltung d. Cyclamins in Glykose und Mannit 660. — Nachw. von Lithium im Boden 663.
Lucion, R., s. E. Solvay.
Ludwig, E., Bestimmung d. Wassers in Silicaten 618. — Vorrichtung zum Aufsammeln der in Quellen frei auftretenden Gase 663.
Lürmann, F., s. C. Gröbe.
Luff, A. P., s. C. R. A. Wright.
Lunge, G., Berechnung d. verbrannt. Schwefels aus dem Sauerstoffgehalte der Bleikammer-Austrittsgase 136. — Siedepunkt v. Schwefelsäuren verschied. Concentration 260. — Bestimm. d. salpetrigen Säure u. Salpetersäure 311. — Zersetzung d. aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellaugen durch Salzsäure 360. 568. — Die denitrirende Function des Gloverthurmes 424. 569. — Salpetrige Gase aus Salpetersäure u. Stärke etc. 627. — Darstellung von salpetriger Säure 705.
— u. F. Salathe, Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies 41.
Lupton s. Harcourt.
Lwow, M., Polymerisation d. Vinylbromürs durch das Licht 628.
Lynn, J., Vergleichung der morphiometrischen Methoden 158.
Mabery, C. J.. u. H. B. Hill, Dimethylharnsäure 645.
— u. C. L. Jackson, Parajodbenzylverbindungen 179.
Mackenzie, J. J., Neue Beziehung zwischen Licht u. Elektricität 64.
— u. E. L. Nichols, Volumvermehrung d. Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen 145.
Mactear, J., Rolle des Kohlenstoffs bei der Reduction der alkal. Sulphate 657.
Maerker, M., Diastatische Vorgänge 559. — Gewichtsanalyt. Bestimmung d. Dextrose mittels alkalischer Kupferlösung 584.
Magnien, L., s. C. St. Pierre.
Malétro, E., Apparat mit Rührwerk zur Herstellung trocknen Chorkalkes 448.
Mallet, J. W., Sipylit, ein neues Niobmineral 7. — Flüchtigkeit von Barium, Strontium u. Calcium 147. — Guanajuatit 458. — Viertes Meteoroisen von Augusta County, Virginia 458. — Bildung von Stickstoffmagnesium 657. — Barcenit, ein neues Antimoniat 805.
Mallmann, Fr., s. Ad. Claus.
Maly, R., Sulphhydantoinsäure 4. — Mittel zur Säurebildung im Organismus u. einige Verhältnisse d. Blutserums 56. 73.
Manetti, L, u. G. Musso, Zusammensetzung und Reife des Parmesankäses 138.
Mann, C., Volumetrische Bestimm. d. Zinks 742.
Manzavinos, Nik., Stand des Hüttenbetriebes in Laurion 152.
Marchand, E., Analyse der Milch 712. 774.
Marignac, C., Gadoliniterden 595. — Neue Erde aus der Cergruppe 642. — Ytterbinerde, eine neue Erde aus dem Gadolinit 769.
Marriot, W., Reinigung von Leuchtgas 736.
Martens, A., Mikroskopische Untersuchung des Eisens 726.
Martenson, J., Gaslampe zur Umkehrung des Natriumspectrums 81.
Martin, Bleiweissfabrication 16.
Martius, C. A., Unschädlichmachung der Arsenrückstände der Anilinfarbenfabriken 10. — Darst. von Chloralhydrat im Grossen 458. — Malachitgrün 587.
Marx, Verh. d. Wismuths bei seinem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand 431.
Mascart, Lichtbrechungsvermögen chem. zusammengesetzter Gase 575.
Mascazzini s. G. Parodi.
Maschke, O., Kreatininreaction 601.
Mason, J., Behandl. von Kupfererzen 671.
Matthews, G. C., s. Armstrong.
Matthey, F., Zersetzung d. schwefels. Bleioxyds durch Chlornatrium 705.
Matsmoto, K. U., Abkömmlinge der methylirten Protocatechusäuren 230,
— s. Ferd. Tiemann.
Matzkewitsch, Vertheilung des Zinks in den Körpertheilen von Hunden, denen es als Acetat unter die Haut eingetragen war 408.

Matzurke, G., Trennung v. Eisen u. Mangan 23.
Maumené, E. J., Ueber das alkoholische Kali 387. — Gehalt der Zucker an Zuckerstoff 606. — Diehinsäure 643. — Oenocyanin 648.
— Gail u. Co., Verfahren zur Darst. von Invertzucker 703.
May, O., s. Ad. Claus.
Mayer, A., Düngeranalyse 821. — Sauerstoffausscheidung einiger Crassulaceen 231.
— E. L., Abscheidg. geringer Mengen Silber aus Kupferlösungen 384.
— J., Glykogenbildung in der Leber 615.
Mazzara, G., Reagentien für Glykose 600.
— s. Paterno.
Mège, H., Darst. künstlicher Butter 640.
Mehlis, Th., s. H. Weiske.
Mehring, v., u. Zuntz, Einfl. der Nahrungszufuhr auf die thierischen Oxydationsproducte 135.
Meinerth, C., Gelatinefolien auf beiden Seiten mit Collodion zu überziehen, für den Kohledruck 344.
Melckebeke, van, Bildung von Oxalsäure bei der Zerstörung der animalischen Substanzen nach dem Verfahren von Fresenius u. Babo 168.
Meldola, Neuer gelber Farbstoff 192.
Menke, A. E, Salze des Stickoxyduls 609. 690.
Menschutkin, N., Einfl. der Isomerie unter den Alkoholen u. Säuren auf die Esterbildung 38. — Aetherification der Phenole 406. — Aetherification primärer Alkohole 690.
Menzel, S., s. J. Schneider.
Mering, v., u. Musculus, Einw. von Speichel- u. Pankreasferment auf Glykogen u. Stärke 279.
Merril, N. F., Darst. von Dimethylanilin 518.
Mertens, K. H., Neue Doppelverbindungen des Pikramids 456.
— O., Säurecyamide 277.
Mers, V., Versuche Thonerde in Platin- und anderen Tiegeln zu schmelzen 353.
— u. J. Tibiriçá, Darst. von Ameisensäure 116.
— s. Th. Diche.
Meunier, Stan., Künstl. Darst. d. Brochantits 311.
— u. G. Tissandier, Meteorstaubähnliche Körper in Gesteinen 217.
Meyer, E. v., Knallplatine 782.
— H., u. M. Jaffe, Entstehung der Harnsäure im Organismus der Vögel 52.
— L., Unvollständige Verbrennung 116. — Transpiration von Dämpfen 257. — Atomgewicht des Berylliums 370.
— O. E., Einfl. der Temperatur auf die innere Reibung von Flüssigkeiten 97. — Elastische Nachwirkung 513.
— P. J., Substituirte Sulphohydantoine 51.
— R., Wasserglas 281. — Oxydation der Cuminsäure durch Kaliumpermanganat 632. — Analyse der Mineralquelle „Tenninger Bad" im Somvixer Tobel 695. — Hydroxylirung durch directe Oxydation 787.
— u. J. Rosicki, Oxypropylbenzoësäure und Derivate 787.
— V., Dampfdichtebestimmung 98. — Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper 100.
— u. J. Züblin, Nitrosoverbindungen der Fettreihe 228. 420.
Meyeringh, W., Bestimm. des Hydroxylamins 50.
Meyerstein, Unipolarität 259.
Michael, A., u. A. Adair, Aromat. Sulphone 196.
— u. L. M. Norton, Einw. des Chlorjodes auf aromatische Amine 196.
— s. S. Gabriel.
Michaelis, A., s. H. Götter.
Michler, W., u. A. Gradmann, Dimethylanilin 116.
— und U. Hanhardt, Dimethylamidophenylglyoxalsäure 100.
Miehle, G., Synthese der Tricarballylsäure mittels Natracetessigester 195.
Mikailoff, Goldführende Sande des Amurbassins 832.
Mikosch, C., Entsteh. d. Chlorophyllkörner 681.
Miller, O., Isomere Nitrophtalsäure 293. 518. — Neutraler Aethyläther der gewöhnl. Nitrophtalsäure u. die Oxyphtalsäure 597.
— W. v., Chemische Verbindungen im flüssigen Storax 5. — Zur Geschichte der Methylerotonsäure 69. — Apparat zur Bestimm. der Kohlensäure 41. — Ein neuer Indicator in der Alkalimetrie 348. — Angelicasäuren verschiedenen Ursprungs 690. — Styrol 709.
Millot, A., u. Maquenne, Volumetr. Bestimm. des Arsens 536.
Mills, Einw. von Oxyden auf Salze 657.
— E. J., Trinkwasseranalyse 167. 344.
— u. D. Wilson, Einw. von Oxyden auf Salze 627.
Miquel, P, Gegenwart des Harnstofffermentes in der Luft 458.
Mitscherlich, Al., Neue Erscheinungen bei Gasarten 828.
Mittenzwey, O., s. R. Schmitt.
Mitzopulos, C., Chem. Beschaffenheit der zu Mykene in Argolis entdeckten metallischen u. mineral. Antiquitäten 698.
Mixter, W. G, Amylidenaminsilbernitrat 307.
Moeckel, R., s. A. Link.
Möhlau, R., s. R. Schmitt.
Möller, H., s. E. Drechsel.
Mohr, Fr., Stoff zu den Urmaassen u. Gewichten 787.
Moissan, H., Zwei allotropische Modificationen des magnetischen Eisenoxyds 275.
Moitessier u. R. Engel, Dissociation des Chloralhydrates 401.
Molloy, B. C., u. J. D. Warren, Gewinnung von Salpetersäure 400.
Monier, E., Einw. von Oxalsäure auf kiesels. Natrium 67. 498.
Monnet, P., u. Fr. Reverdin, Darst. alkoholischer Chloride u. Anwendg. ders. zur Erzeugg. von Farbstoffen 107.
Montgolfier, J. de, Oxydationsprod. des Camphers 21. — Isomere u. Derivate des Camphers und Borneols 597.
Morawski, Th., Citramalsäure 595.
— u. Joh. Stingl, Kaliumpermanganat u. dessen Zersetzungsproducte bei Oxydationen 738. — Maassanalyt. Bestimm. des Mangans 758. — Bunsen'sche Braunsteinbestimmungsmethode 759.
Morelle, s. Lescoeur.

Morgan, Th. M., Derivate der (o) - Nitrozimmtsäure 163.
— s. Albright.
Morges, F., Therm. Unters. über die Chromate 572. 602.
Morin, H., Die geschmolzene glasige Saccharose 435.
Morley, F. H., s. L. Claisen.
Moroschowetz, L., Identität des Nucleins, Mucins u. der Amyloidsubstanz 614.
Morris, R., s. Storr Best.
Morse, H. N., Neue Darstellungsweise der Acetylamidophenole 213.
— u. I. Remsen, Oxydation des Aethyltoluols u. ähnlicher Substitutionsproducte 213.
Moser, J., Galvan. Ströme zwischen verschiedenen conc. Lösungen desselben Körpers 193. 210. — Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines u. desselben Stoffes 673.
— s. Ad. Claus.
Mratschkowsky, Gehalt des Blutserums der Grasfresser an phosphors. Natrium 294.
Mrocskowski, Phosphorsäuregehalt im Schafs-, Kalbs- u. Hundeserum 458.
Mühlhäuser, O., s. C. Heil.
Mühlig, M., Gasfeuerung 792.
Müller, Al., Spüljauchenrieselung bei Paris 616.
— Fr. C. G., Unters. über den Bessemerprocess 660. — Neues signalisirendes und selbstregistrirendes Gefässbarometer 545.
— L., Anwendg. des Chlorkalks zum Bleichen des Papierstoffs 42
— P., Gährung des Bieres 634.
— W., Verh. des normalen Harns zu essigs. u. schwefels. Kupferoxyd u. zum Barfoed'schen Reagens 250. — Empfindlichk. der essigs. u. ameisens. Kupfersalze als Reagentien für Traubenzucker 250.
— u. J. Hagen, Titrirung des Traubenzuckers im menschl. Harne u. in thierischen Flüssigkeiten überhaupt 250. — Verbindungen von Traubenzucker mit Kupferoxyd u. Kali 707. — Angebl. Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrat 707.
Müller-Erzbach, W., Unterschied in der Anziehungskraft des Aetznatrons und des Chlorcalciums gegen Wasser 289.
Müller-Jacobs, Darst. einer die Weissbäder ersetzenden Beize für Türkischrothfärberei 768.
Muencke, Präparation von Schiessbaumwolle 576.
— Rob., Kalklichtlampe; mehrflammige Gaslampen mit Flammenmantel 562. — Büretten-träger 665. — Klemmen mit paralleler Führung für chem. Laboratorien u. Gebläselampen für Fettgas 785.
Müntz, Eisengegerbtes Leder 266.
— A., Intracelluläre Alkoholgährung der Gewächse 582. 133 — Reifen des Roggensamens 819.
— s. Th. Schlösing.
Muir, M. M. P., Essbarer Thon von Neu-Seeland 7. — Zersetzung von schwefelsaurem Kalk durch alkalische Chloride 22. — Volumetr. Bestimm. des Wismuths 23. 167. 184. 375. — Einfl. der Zeit und Masse bei gewissen chem. Reactionen, bei denen Salze entstehen 49. 289. — Wismuthverbindungen 370. 458.
Muir, M. M. P., u. S. Sugiura, Das ätherische Salbeiöl 5.
Mulder, E., Synthese der Cyanacethylharnstoffe u. des Murexoins 612.
Munier, Jos., s. O. Hecht.
Munk, J., Einw. des Wassers u. ihre Beziehung zu den fermentativen Spaltungen 309. — Verh. des Salmiaks im Organismus 682.
Musculus u. Gruber, Ueber Stärke 563. 645. 677.
— s. v. Mering.
Muspratt, E. K., Verbesserungen an den Oefen für die Fabrication von Natrium- oder Kaliumsulphat 319.
Musso, G., Gegenwart von Sulphaten u. Sulphocyanaten in der Kuhmilch 198.
— s. L. Manetti.
Mutschler, L., s. J. König.
Nägeli, O., Chem. Zusammensetzung der Hefe 648.
— u. G. Loew, Chem. Zusammensetzg. der Hefe 695.
Nagai, N., Diacet-α-Homoprotocatechusäure 389.
— s. Ferd. Tiemann.
Narr, F., Verh. der Elektricität in verdünnten Gasen 721.
Nasse, O., Beziehungen des Auftretens schlagender Wetter in Steinkohlengruben zu den Veränderungen des Luftdrucks 408. — Fermentprocesse unter dem Einflusse von Gasen 481.
Naumann, Al., Destillation von Terpentinöl u. Kohlenstofftetrachlorid durch eingeleiteten Wasserdampf 20. — Destillation von Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin durch Wasserdampf 69. — Neue Methode der Moleculargewichtsbestimm. 116. — Bestimm. der Dampfspannungen einiger chem. Verbindungen 177. — Zur molecularen Constitution der Dämpfe 322.
Nawratil, A., Swoszowicer Schwefel u. Schwefelkohlenstoff 281.
Neesen, Fr., Modification der Quecksilberluftpumpe 465.
Negri, de, A. u. G., ein an Indium reicher Galmei 611. — Analyse des Mineralwassers von Casteggio 616.
Nelson, Edm., s. R. V. Tuson.
Nencki, M., Carbaminsulphoessigsäure 298. — Zersetzung des Eiweisses durch schmelzendes Kali 291. — Chemischer Mechanismus der Fäulniss 294. — Bildung des Melamins aus Guanidin 485. — Guanidinkohlensäureäther 471. — Darst. des Milchsäuretrichloräthylidenäthers 486. — Patholog. Phenolausscheidung 599.
— u. N. Sieber, Synthese des Glykocyamins 659
Nessler, Conserviren des Weines durch Salicylsäure 14.
Neubauer, C., Verfälschung des Weines u. ihre Erkennung 327. — Opt. Verh. verschiedener Weine etc. 634. — Weinfälschung 736.
— u. E. Borgmann, Quant. Bestimm. des Glycerins im Weine 790.
Neuhöffer, G., u. G. Schultz, Einw. von Aminen auf gechlorte Chinone 4.

Neumann, Ed., Aufbereitung der Abfallwässer von Wollwäschereien u. Walkmühlen 496.
Nevole, M., u. J. Tscherniak, Cyanäthylen 545.
Newlands, J. A. R., Das periodische System der Elemente 337.
Nichols, E. L., s. J. J. Mackenzie.
Niederist, G., Einw. von Wasser auf die Haloidverbindungen der Alkoholradicale 706.
Niedzwiedzki, J., Mineralien aus Kalusz 718.
Nietzki, R., Darst. der Chinone u. Hydrochinone 50. — Zur Kenntniss des Chinhydrons 70. — Methylchinizarin 71. — Nitranilsäure 132. — Nitroderivate der Hydrochinone 324. 678. — Darst. des Chinons 564. — Anilinschwarz 565. — Derivate des Hydrotoluchinons 632.
Nilson, L. E., Plato- u. Diplatonitrite 211. — Platojodnitrite 482.
— u. O. Pettersson, Spec. Wärme des Berylliums 274. — Atomgewicht des Berylliums 467. — Beryllium 610.
Nobbe, F., u. H. Hänlein, Wirkung des Lavendel- u. Krauseminzöles sowie des Benzins auf das Pflanzenleben 504.
Nölting u. Reverdin, Bildung von Violet 697. — Rolle des Metatoluidins bei der Entstehung des Anilinrothes 698.
Nootenboom, J., Darst. künstl. Butter 640.
Nordenskiöld, Thaumasit 663.
Norton, T. H., u. J. Tscherniak, Glykolid 499. — Monochloräthylacetamid 533. — Aethoxyacetonitril 612. 691. — Neue Darstellungsweise des Glykolsäureäthers 629.
— L. M., u. J. F. Elliott, Einw. von Schwefelammonium auf Pikramid 229.
— s. A. Michael.
Obernetter, Anfertigung von Jod-, Brom- u. Jodbromsilberplatten für den polychromen Lichtdruck 459.
Oettingen, A. J. v., Entladungerückstand der Leydner Batterie 64.
Ogier, J., Bildung von jodiger Säure durch Einw. von Ozon auf Jod 18. 322. — Therm. Bildung des Phosphor- u. Arsenwasserstoffs 618.
Oltmanns, Fr., Ferrum catalyticum Wagner, Ferrum dialysatum Wagner, Ferrum peroxychloratum Hager 87.
Oppenheim, F., s. E. Pflüger.
Orth, Constanz und Veränderlichkeit in der Zusammensetzg. des Bodens 822. — Bonitirung des Bodens 821. — Beziehungen des Kornansatzes bei der Reife des Roggens 821.
Osann, J., Flussstahlerzeugung in Flammöfen 208. — Auskleidung der Bessemerbirne oder des Flussstahlflammofenherdes 624.
O'Shea, L. T., s. T. Carnelley.
Ost, H., Löslichk. der drei Oxybenzoësäuren u. der Benzoësäure in Wasser 421. — Phenoldicarbonsäuren und Oxytrimesinsäure 589. — Pyromekonsäure 988.
Ostwald, W., Volumchemische Studien 260.
Otto, R., s. H. Beckurts. — C. Pauly.
Pabst, J. A., Verfälschung d. Bieres durch schweflige Säure 316.
— u. Girard, Einw. d. Bleikammerkrystalle auf Anilin 582.
— s. Ch. Girard.
Pagliani, St., Nebenproducte bei d. Bereitung d. Aldehyde nach d. Piria'schen Methode 86. — Zersetzung conc. alkoholischer Lösungen von schwefliger Säure bei höherer Temperatur 194. — Einw. von schwefl. Säure auf Alkohole 595.
Parkes, H., Darst. von Nickel aus Neu-Caledonischen Erzen 368.
Parnell, E. A., Darst. von schwefliger Säure 784.
Parodi, G., u. Mascazzini, Elektrolyt. Bestimm. v. Zink, Blei etc. in Mineralien u. Legirungen 663.
Pasteur, L., Ursprung der Alkoholhefe 134. — Theorie der Gährung 648.
Patera, Ad., Gewinn. d. Vanadins aus den Uranerzen von Joachimsthal 137. — Quecksilberhüttenprocess 458.
Paternò, E., Abkömml. des Tetrachloräthers 434.
— u. Mazzara, Benzylkresol 645.
— u. P. Spica, Betulin 180.
Patterson s. Wright.
Paul, B., u. C. T. Kingzett, Tannine 196. 502.
Pauly, C., u. R. Otto, Bildung und Constitution d. Benzoldisulphoxydes u. Paratoluoldisulphoxydes 181.
Pawlow, A., Tetramethyläthylen 338. — Einw. von Schwefelsäure auf Tetramethyläthylenglykol 611.
Pease, Jones u. Walsh, Bereitung von Kalium- und Natriumsulphat 816.
Pechar, Joh., Kohlen- u. Eisenprod. d. Erde 671.
Pechiney, A. R., Darst. von Natriumsulphat 816.
Pedersen, R., Fortpflanzung der Hefezellen 697.
Pelatan, L., Eisenhüttenmännisches aus England 152. 200.
Pellet, H., Neue Kupferlösung zur Bestimm. der Glykose 280. — Einw. verschiedener Substanzen auf den krystallisirbaren Zucker 472. — Vertheilung der Salze im Boden 488. — Einw. des Saftes der Zuckerrübenblätter auf Eisenchlorid 741. — Behandl. der saturirten Säfte behufs Herstellung einer bestimmten Alkalität 774.
Percy, J., s. F. A. Abel.
Perger, H. v., Derivate des Anthrachin ns 756.
Perkin, W. H., Einige von Homologen d. Zimmtsäure abstammende Kohlenwasserstoffe 70 180. — Anethol u. seine Homologen 86. 180. — Neue Derivate des Anisols 339. — Einw. von Ammoniak auf Anthrapurpurin 341. 503. — Derivate des Anisols 534.
Perotti, P., Langsame Verbrennung explosiver Gasgemenge durch dunkle elektrische Entladung etc. 705.
Perret, E., Extraction d. Scammoniumharzes 71.
Perrey, Braunsteinanalyse 15.
Persoz, Darst. von Kaliumnitrit 157. — Einw. der Aminchlorhydrate auf das Glycerin 632.
Petrieff, Glyoxylsäure aus Dibromessigsäure 293. — Chemische Natur der Mesoxalsäure 293. — Monobrommalonsäure 293. — Darst. der Tartronsäure 293.
Petterson, O., s. L. F. Nilson.
Peurosch, B., Entstehung des Indicans im Thierkörper 582.
Pflüger, E., D. Finkler u. F. Oppenheim, Elementaranayse stickstoffhaltiger Körper 741.

Philipp, J., Silberultramarin 37. — Grünes und blaues Ultramarin 274.
Phillipps, S. E., Cyanverbindungen 70.
Phipson, T. L., Melilotol 357. — Einw. von Schwefelwasserstoff auf Chlorkalk 466.
Picard, P., Eiweissubstanzen der Organe insbes. der Milz 773.
Pickering, Sp., Einwirk. von Schwefelsäure auf Kupfer 163. 434.
Pictet, R., Verflüssignng des Sauerstoffs 35. 322. — Verdichtung der sogen. permanenten Gase 36. — Dichte des flüssigen Sauerstoffs 68. — Condensation des Wasserstoffs 83. 322.
Pierre, C. St.. u. L. Magnien, Ueber das Reifen d. Trauben 249.
Pieverling, v., Die chemisch-analyt. Methode im Dienste d. Controle d. Nahrungs- u. Genussmittel 423.
Pillitz, W., Mostwage 727.
Pinchon, Prüfung fetter Oele 240.
Pinner, A., Ammoniakalische Chloralderivate 20. — u. Fr. Klein, Umwandl. der Nitrile in Imide 40. 180. 436. 690. — Butylchloralcyanhydrat 691. — Imidothioäther 819.
Pisani, F., Neuer Apparat zur Dichtebestimmung der Mineralien 225. — Lettsomit, Hypersthen und Labradorit des Hyperits von Aveyron 553.
Pitt, S., Gewinnung des Metalles aus seinen Silicaten 96.
Planta-Reichenau, A. v., Analysen der Quellen von Passugg, Solis und Tiefenkasten in Graubündten 805.
Plattner, Apparat zur Bestimm. d. spec. Gewichtes gasförmiger Körper 738.
Plicque, J. F., Bildung des künstlichen Ultramarins 84.
— s. Geistodt.
Plimpton, R. F., Darst. d. Glykolsäure 317.
Plósz, P., Wirkung u. Umwandl. d. Glycerins im thier. Organismus 184.
Poehl, A., Schierling im Anis 108. — Atropin u. Daturin 107. — Alkaloide der Calabarbohne 597.
Poleck u. Biefel, Quantit. Bestimm. d. Schwefels im Leuchtgase 331. — Beiträge zur Toxicologie 384.
Pollacci, E., Nachreifen abgetrennter Trauben 197. — Reagens für reducirende organische Substanzen in Glykose 600.
Portier, Einw. von Chloraluminium auf ein Gemenge von Butylchlorid u. Benzol 678.
Portner, R., s. C. Leyser.
Potilizin, Reactionen unter dem Einfl. dunkler elektr. Entladungen 627.
Powell und Atkins, Darst. von unterschwefligs. Natron 272.
Prätorius, H., Nitroproducte d. Benzophenons 5. — Benzophenon- u. Diphenylmethanderivate 436.
Precht, H, Einw. von Ammoniak auf Acetessigäther 595.
Prescott, Alb. B., Einw. von Chlorwasserstoffsäure auf metallische Sulphate 2.
Preusse, A. J., Bestimm. d. Phosphors in Eisen, Stahl u. Eisenerzen 151.
Preusse, C., u. Ferd. Tiemann, Bestimm. der salpetrigen Säure 391.
Pribram, Rich., Wasserstoffentwicklung in der Leber; Darstellung von Gährungsbuttersäure 599.
— s. Al. Handl.
Prud'homme, M., Synthese d. Indols 103. — Reduction d. Indigos unter Mitwirk. v. Glycerin 717.
Prunier, L., Verbindungen d. Quercits 213. — Einwirk. von kaust. Kali auf Quercit 562. — Quercit 722.
Pulvermacher, Element mit einer Flüssigkeit 593.
Purgotti, E., Guajakharz als Reagens für Kupfersalze 617.
Puschl, C., Innerer Zustand u. latente Wärme der Dämpfe 33. — Grundzüge einer actinischen Wärmetheorie 417.
Puy, Ch. M. du, Directe Darst. von Schmiedeeisen u. Stahl 620
Quincke, H., Wirkung kohlensäurehaltiger Getränke 71.
R., Vertrauliches Schreiben an H. Kolbe 259.
Rabuteau, Gegenw. von Isopropyl-, normalem Butyl- u. secundärem Amylalkohol im Kartoffelfuselöl 721.
Rademacher, P., Bichon's Erzeugung d. schwefels. Thonerde für Papierfabriken 296.
Radloff, J., Derivate der Pseudocumolsulphonsäure 179.
Raetz, Th., Email für Guss- und Schmiedeeisen 800.
Ramdohr, L., Das Salzlager bei Aschersleben 607.
Rammelsberg, C, Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer 9. — Atomgewicht des Molybdäns 18. — Zusammensetzung des Aeschynits u. Samarskits 135. — Petalit u. Pollucit von Elba 216. 358.
Ramsay, W., Entwässerung von Hydraten nach d. Zeitmethode 2.
— J. Dobbie, Zersetzungsproducte des Chinins 165. 249. 423.
Ranke, H., Thymol als Antisepticum 552.
Raoult, F. M., Dampfspannung u. Erstarrungspunkt der Salzlösungen 626.
Rath, G. vom, Ungewöhnliche und normale Flächen des Granat aus dem Pfitscher Thale 458.
Rathke, B., Geschwefeltes Dicyandiamin 501. — — Phenylsulphocarbaminsäure 502.
Raulin, Wärmeregulator für Trockenapparate in Laboratorien 241.
Raumer, E. v., Fränkische Liasgesteine 616.
Reboul, Isomerie in d. Propylenreihe 658.
Rechenberg, v., Einw. von Jod auf kohlensaures Guanidin u. Nitrosoguanidin 470.
Recknagel, Apparat z. Bestimm. d. spec. Gewichtes d. Leuchtgases 145.
— G., Anemometer 481.
Redwood, Th, Entschwefelung von Leuchtgas 656.
Regnauld, J., Elektrochem. Verh. des Galliums 561.
Regnault s. Deville.

Reichardt, E., Untersuchung d. Biere 119. — Studium der Pharmacie 166. — Untersuchung d. Butter auf fremde Fette 234. — Nachw. d. Chloroforms und Vork. d. Dextrins im Harne 712.
Reimann, M , Rolle d. Schwefelmilch in d. Färberei 54. 319. — Prüfung d. Körperfarben auf ihren Werth 606.
Reimer, C. L., Reduction d. Aldehydooxybenzoësäuren zu Alkoholsäuren 436. — Einwirkung von Chloroform auf α- und β-Oxyisophtalsäure 436.
Reincke, J., s. O. Wallach.
Reinhard, G., Einw. von Sulphurylchlorid auf Resorcin u. Aethylenalkohol 581.
Remsen, Ira, Verb. d. Sulphoxybenzoësäure geg. schmelzendes Kali 214. — Vorlesungsversuch über Entzünden von Knallgas 227. — Formeln der Xylolsulphamide 324. — Chlorcymol aus Thymol 487.
— s. H. N. Morse.
— s. A. W. Iles.
Rennard, E., Bereitung d. elast. Gelatinecapseln 304. — Verhütung d. Rückschlagens Bunsenscher Brenner 321.
Reuter, Aug., Pseudocumenol und Constitution d. Pseudocumolsulphonsäure, des Durols etc. 179.
Reverdin, Fr., s. P. Monnet.
— s. Nölting.
Ricciardi, L., Analysen verschiedener Tabaksorten 663.
Richard, Verstärkung d. photogr. Negative durch Schwefelkalium 623.
Richards, E. Sw., s. M. S. Cheney.
Riche, Alfr., Bestimm. von Mangan, Bleikupfer, Zink und Nickel 584. — Nachw. von Blei in Wismuthnitrat 600.
Richet, Ch., Milchsäuregährung d. Milchzuckers 279. — Die Säure d. Magensaftes 310.
Richter, V. v., Einw. von PCl_5 auf Oxalsäureäther 446.
Riecke, E , Radiometer von Crookes; Tangentenmultiplicator u. elektromotor. Kraft d. Groveschen Elementes 145. 498. — Elektrische Scheidung durch Reibung 369.
Riedl, E., Schwefelkiesvorkommen des Sennthales 103.
Riley, E., Bestimm. des Phosphors in Eisen und Stahl 199. 440. — Bestimm. von Mangan im Spiegeleisen u. von Mangan u. Eisen in manganhalt. Eisenerzen 359.
Rilliet, A., s. E. Ador.
Rinmann, L., Torfgas 424.
Risler, J., Manganverbindungen 657.
Ritter, A., Paradoxon d. mechan. Wärmetheorie 129. — Temperaturfläche des Wasserdampfes 369. — Zwei Modelle d. Temperaturfläche des Wassers 449. — Temperaturfläche d. Kohlensäure 609.
Ritthausen, H., Zusammensetzung d. Proteinsubstanz der Bertholletia-(Para-)Nüsse 151.
— u. H. Settegast, Zusammensetzung d. Pflanzeneiweisskörper 216. — Bestimm. des Stickstoffgehaltes d. Pflanzeneiweisskörper 217.
Roberts, W., Schmelzbarkeit, Scheidung u. Dichte gewisser Legirungen von Silber u. Kupfer u. von Gold u. Kupfer 179.
Röhre, R., Verhalten d. beim Behandeln d. Bromeins mit Salpetersäure erhaltenen Producte gegen reducirende Mittel 436.
Roemer, H., s. E. Schunck.
Röntgen, W. C., Versuche aus dem Gebiete der Capillarität 397.
— C., Aneroidbarometer mit Spiegelablesung 545.
Rössler, C., Nachw. d. Berylliums 600. — Phosphorkupfer u. Mangankupfer 791.
— W., s. L. v. Gerichten.
Rohn, W., Isobutylacetessigester, Methylisanylcarbinol u. Isobutylessigsäure 244.
Rohrbeck, Orsat'scher Apparat 494.
Rolland, G , Chromstahl 697.
— Hüttenwerke in Colorado 791.
Romeny, J., Methylenmethylamin 456.
Rood, O. N., Photometr. Vergleichung von Licht verschied. Farben 193.
Roscoe, H. E., Metallisches Niob 163. — Spec. Gewicht d. Dämpfe d. Chloride d. Thalliums u. Bleis 594.
Roseleur, Weisssieden mit Silber 143.
Rosenstiehl, A., Purpuroxanthincarbonsäure und Anthraflavon 133. — Nitroalizarin 164. — Farbstoffe des Krapps 325. — Anthraflavon u. Anthraxanthinsäure 490.
Rosenthal, Is., spec. Wärme thierischer Gewebe 579.
Rosetti, F., Messung von Flammentemperaturen 81. 418. 497.
Rosicki, J., s. R. Meyer.
Ross, Ch., Apparat zum Pasteurisiren 317
— s. C. Leyser.
Roswag u. Geary, Reinigung u. Entsilberung v. Werkblei 367.
Rother, Wirksamer Stoff im persischen Insectenpulver 367.
Roussille, A., Das Reifen der Trauben 294.
Rozsnyay, M., Analyse der Chinaalkaloide mit Hülfe des Mikroskops u. Polarisators 696.
Rubnoff, Verhältniss des Stickstoffs zur Phosphorsäure in russischen Weizen- und Roggensorten 519.
Rudneff, W., Entstehung von Senföl 502. — Trimethylcarbinamin 516.
Rudolph. Ch., Einw. von Jod auf d. phenylirten weissen Präcipitat 179.
Rücker, Aug., Zur Geschichte der Methylcrotonsäure 49.
Rügheimer, L., s. A. Ladenburg.
Rühlmann, Rich., Affinitätsunterschiede d. Chlors, Broms und Jods als Vielfache derselben Constanten 401. — Einleitung in die Thermochemie 654.
Rump, Chr., s. P. Jannasch.
Russell, J. C., Vork. eines festen Kohlenwasserstoffs in den Eruptivgesteinen von New-Jersey 616.
Sabanin, A., u. N. Laskowsky, Reaction auf Citronensäure 23. — Athmung bei den reifenden Früchten des Mohnes u. des Rapses 135.
Sabine, R., Bewegung verdünnter Säuren auf amalgamirten Oberflächen 817.

Sachs, J. J., Bleichen u. Vorbereiten für das Färben oder Drucken von Baumwolle, Wolle, Hanf etc. 64.
—— Th., Curarin 309.
Sachsse, Rob., Neue Reaction des Chlorophylls 121. — Hehner'sche Butterprobe 600.
Sachtleben, R., Triisobutylamin 435.
—— s. E. Schmidt.
Sadebeck, Markasit 358.
Salathe, F., s. G. Lunge.
Salet, G., Dampfdichte des Schwefelammoniums 433.
Salisbury, S. C., Verfahren und Apparate zur Leuchtgasbereitung 384.
Salkowski, E., Harnstoffbildung im Thierkörper 23. 166. 265. — Analysen verschiedener alter in den Prov. Brandenburg und Posen gefundener Bronzen 295. — Vork. von Allantoin u. Hippursäure im Hundeharn 357. — Patholog. Phenolausscheidung 599.
Salomon, F., Reaction von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke 801.
—— G., Bildg. von Xanthinkörpern aus Eiweiss durch Pankreasverdauung 375. — Aufsuchung von Hypoxanthin, Harnsäure und Milchsäure 665. — Verbreitung u. Entstehung von Hypoxanthin und Milchsäure im thier. Organismus 681.
Salzer, Th., Unterphosphorsäure u. deren Salze 738.
Salzmann, M., u. H. Wichelhaus, Zersetzung des Braunkohlentheeröles in der Glühhitze 442. — Herstellung von Benzol aus Braunkohlentheeröl 697.
Sandberger, Fried., Vork. des Zinnes in Silicaten 472.
Santos, J. R., Analyse des Barcenits 805.
Sauer, A., u. E. Ador, Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit 73.
—— s. E. Ador.
—— E., s. W. Staedel.
Saytzeff, A., Diäthylcarbinoljodür u. Jodanhydrid des daraus dargestellten Amylens 338. — Methylpropylcarbinol, Diäthyl- u. Methylpropylessigsäure 705.
—— P. u. A., Darst. von Diallylpropylcarbinol 628. 705.
Schaer, Ed., Botanischer Congress zu Amsterdam 1877 166.
Schaumann, W., Paraxylidin 692.
Scheffer, G., Ofen zur Gewinnung von Holzessigsäure ohne besondere Anwendung von Brennmaterial 384.
Schering, K., Reibungsströme 449.
Schertel, A., Zusammensetzg. einer in spanischer Zinkblende eingeschlossenen Flüssigkeit 166.
Scheurer, A., s. J. Despierres.
Scheurer-Kestner, A., Bestimm. des weinsauren Kalkes im rohen Weinsteine 423. — Auflösg. des Platins in Schwefelsäure 442.
Schiff, H., Vorlesungsversuch über die Entzündung von Knallgas 82. — Aldehydderivate von Aminen u. Harnstoffen 456. — Conservirung von Trinkwasser durch Salicylsäure 695. — Aldehydderivate aromatischer Amine 709.
Schiff, R., Nitroso- u. Oxynitrosofurfurin 611. — Zersetzungsproducte des Strychnins 615. — Synthese der Metanitrozimmtsäure 708.
—— u. G. Tassinari, Ammoniakalische Chloralderivate 20. — Monobrompyroschleimsäure 454.
Schiller, Selbstentzündung von Kohle in Schiffen 521.
Schlagdenhauffen, Empfindlichkeit der Magnesiareaction 505.
Schlösing, Th., u. A. Müntz, Nitrification durch organisirte Fermente 51. 390.
Schmidt, Alb., Verfälschung u. Prüfung von Bier 472.
—— E., Vork. von Methylamin im Pflanzenreiche 383. — Bildung tertiärer Aminbasen bei der Synthese organischer Säuren 435. — Mercuriallen 661.
—— u. J. Berendes, Flüchtige Säuren des Crotonöles 276. 690.
—— u. R. Sachtleben, Isopropylessigsäure und Abkömmlinge 383. — Isobutylameisensäure 659.
—— H., u. G. Schultz, Diphenylbasen 771. — Diphenylbenzole 772.
—— M. v., Ueber die Einw. von Brom auf Phenoldisulphosäure 271. 471. 724.
—— s. H. Weidel.
—— E. B., Einw. der Halogen-Schwefelverbindungen auf Anilin 597.
—— Th., Fabrikmäss. Darst. von Jod, Brom und Kaliumnitrat beim Ammoniaksodaprocess 200. — Apparat zum Ammoniaksodaprocess 790.
Schmiedeberg, O., Darst. der Paranusskrystalle 181.
Schmitt, R., Darstellungsmethode d. Azobenzols aus Anilin 755.
—— u. O. Mittenzwey, Einw. der Diazoverbindungen auf Aethylmercaptan 754.
—— u. R. Möhlau, Azoxy-, Azo- u. Hydrazophenetole 755.
Schmitz, Al., Diphenylenketon 132. — Diphenylenketon und Phenylenbenzoësäure 660.
—— s. R. Fittig.
—— H. J., Substitutionsproducte der Mesitylensäure und deren Constitution 660.
Schnabel, C., Zugutemachung der silberhaltigen Oxyde aus der Entsilberung des Werkbleies durch Zink 288.
Schnapp, H., Diäthyl-β-Oxybuttersäure 50.
Schnauss, J., Polychromer Lichtdruck 327.
Schneider, F. C., u. M. Kretschy, Analyse der Schwefelthermen zu Baden nächst Wien 472.
—— J., u. S. Mensel, Abdampf- u. Calcinirofen 208.
—— R., Atomgewicht des Antimons 738.
Schöhnrock, C., Feuerlösch-Composition 256.
Schöne, Em., Atmosphär. Wasserstoffsuperoxyd 353. 465. 530. — Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd 594. 673.
Schönn, J. L., Absorption des Lichtes durch Wasser u. Steinöl 337.
Schorer, Th., Wasserluftpumpe 593.
Schorlemmer, C., s. R. S. Dale.
Schotten, C., Abkömmlinge des Parahomosalicylaldehyds 436.

Schotten, C., s. Ferd. Tiemann.
Schottky, A., Kupfererze des Districtes von Aroa in Venezuela 725.
Schrader, die neueren Aufschlüsse der Kalisalzlagerstätte zu Stassfurt 408.
Schräge, F., Chinaalkaloide u. Sulphocyankalium 582.
Schraube, C., s. Ad. Baeyer.
— s. H. Caro.
Schreder, J., Fluoresceïn-Carbonsäure 856. 724.
— s. L. Barth 457.
Schreiner, Ph., Verh. der Milch beim Kochen, geg. Säuren etc. 588. — Eine neue organische Basis in thierischen Organismen 728.
Schröder, H., Volumverhältnisse organischer Silbersalze 17. — Sterengesetz 579. 594.
— W., Verwandlung des Ammoniaks in Harnsäure im Organismus des Huhnes 695.
Schütz, Jul. v., Hartguss 697.
Schützenberger, P., Verbrennung der Gase 145. 241. 322. — Nachweis des Anthrachinons 167. — Constitution der Wolle und ähnlicher Substanzen 341. — Allotropische Modification des Kupfers 482. — Metallische Allotropie 531.
Schuler, J., Ferridcyanverbindungen 467.
— s. A. Bauer.
Schuller, A., u. V. Wartha, Calorimetr. Untersuchungen 66.
Schultz, G., Chinonamine 4. — Benzerythren 179.
— s. G. Neuhöffer. — s. R. Anschütz. — s. H. Schmidt.
Schultze, W., s. V. Griessmayer.
Schulz, H., Oxydation der Fette 47.
Schulze, E., Eiweisszersetzg. in Keimpflanzen 357. — Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften u. Pflanzenextractén 600. — Nachw. des Cholesterins 601. — Modificat. des Tollens'schen Fettbestimmungsapparates 617. — Bildung von schwefels. Salzen bei der Eiweisszersetzg. in Keimpflanzen 648.
— u. J. Barbieri, Gehalt der Kartoffelknollen an Eiweissstoffen u. Amiden 6. — Asparaginsäure u. Tyrosin aus Kürbiskeimlingen 437. — Leucin aus Kürbiskeimlingen 648.
Schunck, E., u. H. Roemer, Flavopurpurin 6. — Vergleich des α-Purpurins mit der Purpuroxanthincarbonsäure und über Anthraflavon 308. — Metabenzdioxyanthrachinon u. Anthraflavinsäure aus Metaoxybenzoësäure 503. — — Anthrarufin, ein neues Dioxylanthrachinon aus der Metaoxybenzoësäure 597. — Krappfarbstoffe 661.
Schuster, A., Gegenw. von Sauerstoff auf d. Sonne 209. — Spectrum des Sauerstoffes 641.
Schwarz, H., Analyse eines Rauches von Virginia-Cigarren 7. — Neue explosive Mischungen 105. — Lüsterfarben; Messingfärbung 128. — Reinigung des Leuchtgases von Theernebeln 158. — Bereitung von Copalfirniss, Zusammensetzung des Copales etc. 282.
— W. v., Loth für Gold auf Aluminiumbronze 344.
Schwebel, P., Aromatische Hydantoine 70. 565. — Einw. von Bromwasser u. salpetriger Säure auf Phenylglykokoll 564.
Seger, H., Analysen von Glasurthon 697.
Seligsohn, M., Einw. von H_2O_2 auf Harnsäure sowie von Ozon auf Caffeïn 456.
Seidler, P., Chlornaphtylamin 597.
— s. C. Liebermann.
Sell, E., Bier u. seine Verfälschungen 327.
Selmi, F., Cadaveralkaloide 437. — Nachweis giftiger Pflanzenalkaloide 440. — Phosphorhaltige Substanz aus in Weingeist aufbewahrten menschl. Leichentheilen 695. — Verh. der Jodsäure zu Strychnin 696.
Senhofer, C., Phenoldisulphosäure u. Dihydroxylbenzolmonosulphosäure 691.
Senier, A., u. A. J. G. Lowe, Prüfung auf Glycerin 618. 712.
Sestini, F., Bestimm. des Stickstoffgehaltes bei Pflanzenanalysen 634. — Darst. von Glycyrhizin aus der Süssholzwurzel 710.
Setschenoff, Bestandtheile des Blutserums, durch welche die Kohlensäureabsorption bedingt wird 294. — Gerinnung von Hühnereiweiss im Vacuum 519.
Settegast, H., s. K. Ritthausen.
Seubert, C., Doppelsalze des zweiwerthigen Iridiums; Atomgewicht des Iridiums 786.
Shadwell, J., s. L. Claisen.
Shepard, Ch. U., Pyrophosphorit 166.
Sieber, N., s. M. Nencki.
Siemens, C. W., u. Du Puy, Directe Darst. von Schmiedeeisen u. Stahl aus Eisenerzen 808.
— Fr., Darstell. von Pressbartglas 784.
— W., Abhängigkeit der elektr. Leitungsfähigkeit des Selens von Wärme und Licht 129. — Telephonie 609.
Silva, R. D., Einw. von Jodwasserstoff auf den vom Chlorbenzol derivirenden Dioxymethyläther 163.
Simonin, L., Einfl. des Kohlenstaubes auf die Entstehung schlagender Wetter in Kohlengruben 665.
Simpson, W., Thioacetanilid 230.
Sipöcz, L., Bestimm. des Wassers in Silicaten 104.
Skraup, Zd. H., Eisencyanverbindungen 49. — Hydroderivate des Cinchinons 249. — Zusammensetzung des Cinchonins 680. — Oxydation des Cinchonins 680.
— u. G. Vortmann, Cinchonidin 710.
Smith, E. F., Neue Methode zur Zersetzung des Chromeisenerzes 295.
— E. J., Dichlorsalicylsäure 632.
— F., s. F. Frerichs.
— J. L., Tantalit von Coosa County 280. — Eine neue Erde aus der Cergruppe 642. — Mosandrum, ein neues Element 642. — Daubréelit, ein neues meteorisches Mineral 663. — Das gediegene Eisen von Grönland 805.
— W., Einw. von Metallchloriden auf gewisse Kohlenwasserstoffe 163.
Snyders, A. J. C., Chem. Wirkung von Wasser u. von Salzlösungen auf Zink 482.
Sohncke, L., Einfl. der Temperatur auf das opt. Drehvermögen des Quarzes u. des chlorsauren Natrons 465.

Sokoloff, N., Glycerinsäureanhydrid 405.
Solvay, E., Darst. von Chlor u. Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium 336. — Neuerungen in d. Fabricat. von Carbonaten 464.
— u. R. Lucion, Einw. wasserfreier Säuren auf wasserfreie Basen 97.
Sommaruga, E. v., Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin 196. 357. 502. 565. 756. — Moleculargrösse des Indigo 658.
Sonstadt, Anwendg. der Sonstadt'schen Lösung zur Trennung von Mineralien 343.
Soret, J. L., Die ultravioletten Absorptionsspectren der Gadoliniterden 418.
Sorokin, W., Oxydation des Diallyls mit Chromsäuremischung 611.
Soxhlet, F., Reductionsverhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen 218. 236.
Spence, P. u. F. M., Fabricat. von Alaun 464. 479.
— u. A. Eeilmann, Bestimm. freier Mineralsäuren in verschied. Landesproducten 488. 618.
Spica, P., s. E. Paternò.
Spiro, P., Zur Physiologie der Milchsäure 87.
Spitzer, F. V., Neues Campherchlorid 279. — Campherchloride 680. 803. — Camphen 680. 803.
Stacey, H., Carburirung von Wassergas 432.
Stackmann, W., s. O. Doebner.
Städel, W., Ketone der aromatischen Reihe 5. — Regelmässigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane 434. — Ketone der aromatischen Reihe 436. — Halogensubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens 753. — Traubensäure 771.
— u. G. Damm, Bromnitro- u. Bromamidoanisole 771.
— u. Kleinschmidt, Isoindol 756.
— u. E. Sauer, Dinitrobenzophenon u. Dioxybenzophenon 756.
Stampnewsky, St., Darst. des Glykols 562.
Stead, J. E., Entfernung des Phosphors aus Eisenerzen 807.
Stefan, Diffusion der Kohlensäure durch Wasser u. Alkohol 369. 721.
Steffen, Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus Melasse 717.
Steinau, R. u. Ch., Herstellung von dem „Englisch-Roth" ähnlichen Farbstoffen aus Eisenabfällen 336.
Steiner, A., Dithymoläthan 229.
Stempnewsky, Schwefelsäure u. Isäthionsäureäthylester 339.
Stenhouse, J., u. C. E. Groves, β-Naphtachinon 658. 693.
Stern, S., Akustische Notiz 129.
Stevenson, W., Jodide u. Jodate 2.
Stillwell, Vanadin in amerikan. Hämatiten und anderen secundären Eisenerzen 135.
Stingl, Joh., Gedeihen u. Werthbestimmung des gebrannten Kalkes 394.
— s. Th. Morawski.
Stoddard, J. T., Anhydrobenzamidotoluylsäure u. Anhydrotolylketamin 229.
Stöckmann, C., Darst. von Ferromangan im Hohofen 78. 752.
Stöder, W., Alkaloidbestimmung der Bolivia-Chinarinden 711.
Stolba, Fr., Darst. d. Monorubidiumdioxalats 331
Stolnikoff, J., Wirkung d. Fäulniss auf Leucinsäure 277. — Wirkung der Galle auf die Fäulniss von Fibrin u. Fett 279.
Storer, J. H., Fermenttheorie der Salpeterbildung 716.
Strecker, W., s. E. Lippmann.
Stromer, F., Eine Constante der Nichtzuckerzusammensetzung im gewöhnlichen ersten Producte 168.
Strohmfeldt s. Frerichs.
Stutzer, A., Beziehungen zwischen der chem. Constitution gewisser organ. Verbindungen u. ihrer physiolog. Bedeutung für die Pflanze 52.
Süss, M., Aufsatz für Exsiccatoren 609.
Suguira, S, Zersetzung des Ultramarins durch Kohlensäure 530.
— s. C. F. Cross.
— s. M. M. P. Muir.
Suida, W., Isatin u. seine Derivate 374. — Verhalten des Eisenoxyds bei hohen Temperaturen 611.
Szabó, D., Freie Säure des menschlichen Magensaftes 181.
Szathmàri, A., Bestimm. der Schallgeschwindigkeit 97.
Tangl, E., Protoplasma der Erbse 598.
Tanret, C., Hydrat des Aethers 338. — Ergotinin 374. — Pelletierin, ein Alkaloid aus der Granatrinde 503. 694.
— und Villiers, Identität des Muskelinosits und der vegetabilischen Zucker von gleicher Zusammensetzung 240.
Tappe, H. A., Bergbau u. Mineralreichthum Algeriens 42.
Tassinari, G., s. R. Schiff.
Tatarinoff, W., s. J. Desplerres.
Taylor, A., Benzoësäure in der Wollwäsche 351. — Gallussäureentwickler 824.
Tedesco, A., Theorie d. Leimung d. Papieres 206.
Teller, F., s. v. Hochstetter.
Thaer, Wieviel ist der Culturpflanze Stickstoff zu liefern? 804.
Than, C. v., Verbrennungswärme d. Kohlgases 146.
Thörner, W., Chinonartiger Körper aus Agaricus atrotomentosus 354.
— u. Th. Zincke, Pinakone u. Pinakoline 179. 679.
Tholander, Versuche über Reduction der Eisenerze und über die Wirkung der Röstung 200.
Thollon, Neues Spectroskop mit gerader Durchsicht 225. 241.
Thomas, Kupferchlorür u. Absorption des Kohlenoxyds u Chlorwasserstoffgases 136. 408.
— J. W., Einw. von Salzsäure auf verschiedene Salze 627. 657.
Thompson, L., Ponsaelion u. Cyanon 344.
Thomsen, J., Therm. Unters. über die Lösungswärme der Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen 241. — Lösungswärme der Nitrate, Sulphate, Dithionate u. anderer Salze 449. — Therm. Unters. über die Constit. d. wasserhalt. Salze 793. 809.
Thorne, L. T., s. E. Frankland.
Tibiriça, J., s. V. Merz.

Tieftrunk, F., Bildung von Naphtalin 566.
Tiemann, F., Vanillin aus Nelkenöl 128. — Zur Kenntniss der Glieder der Protocatechureihe 406.
— u. L. Lewy, Resorcendialdehyd, Resorcylaldehyd u. Abkömmlinge 150.
— u. K. U. Matsmoto, Dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure 196.
— u. N. Nagai, Abkömmlinge der Kaffeesäure u. der Hydrokaffeesäure 389.
— u. Schotten, Oxytoluylaldehyde der Kresole 486.
— s. C. Preusse.
Tilden, W. A., Constitution der Terpene 118. 119. 408. — Terpin u. Terpinol 422. 597.
Timiriazeff, C., Zersetzg. der Kohlensäure im Sonnenspectrum in den Pflanzen 51.
Tissandier, G., s. Stan. Meunier.
Tönnies, P., Einw. von Brom auf Brenzschleimsäure 562. — Einw. von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe 690.
Tollens, B., Fettbestimmungsapparat 617. — Spec. Drehung des Rohrzuckers 787.
Tommasi, D., Reductionswirkungen des nascirenden, elektrolytischen und im Palladium occludirten Wasserstoffs 83. — Verh. der Chlorate von Kupfer, Blei, Natrium u. Barium gegen Reductionsmittel 260. — Einw. von Platinschwamm, Kohlenpulver etc. auf Gasgemenge 433. — Reduction des Chlorsilbers durch Metalle 595.
Tóth, V., s. J. M. Eder.
Traube, M., chem. Theorie der Fermentwirkungen 71.
Trécul, A., Ursprung der Alkoholhefe 134.
Trentler, G. A., Entziehung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft 479.
Tribe, A., s. H. Gladstone.
Trompetter, H., s. Aug. Bernthsen.
Troost, L., Dampfdichten 177. — Beobachtungen über das Chloralhydrat 418. — Bestimm. des Aequivalentvolumens flüchtiger Substanzen; Aequivalent des Chloralhydratdampfes 449. — Dampfdichte der Essigsäure, Untersalpetersäure, des Schwefels und Chloralhydrats 513.
Tschermak, G., Ueber die Glimmergruppe 583. 725.
Tscherniak, J., s. M. Nevole.
— s. T. H. Norton.
Tschérnoff, Herstellung u. Bearbeitung d. Stahles 312.
Tschirjew, Theorie der stationären elektr. Strömung nach zwei Dimensionen 209.
Tunner, P. v., Abscheidung des Phosphors vom Eisen 24. — Darst. des schmiedb. Gusses 158.
Turpin, E., Anwendg. der Eosin- u. Fluoresceïnlacke als unschädlicher Decorationsfarbeu 495.
Tuson, R. V., u. Edm. Neison, Volumetr. Bestimm. des Quecksilbers 184.
Uhlemann, E, Metachlorphenol 581.
Ulbricht, R., Reductionsverhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen 392.
Ulex, Zur Kalibestimmung 544.
Unwin, J., Darst. einer Nickellösung für galvan. Vernickelungen 448.
Urech, F., Aufeinanderwirkung von Aceton, Cyankalium, Schwefelcyankalium, Wasser u. Salzsäure 328.
Varenne, E., Darst. des Oenolins 184.
— u. E. Hebré, Darst. von reinem Wasserstoff 67.
Verbeek, A., Correctionsgewichte 304.
Vesque, Jul., Absorption des Wassers durch die Pflanzenwurzeln 165.
Vierordt, K., Zur quantit. Spectralanalyse 344. — Bestimm. des Indigblaues mittels der quant. Spectralanalyse 617.
Vieth, P., s. W. Fleischmann.
Villiers, A., Saure Acetate 130. — Melezitose 179.
— s. Tanret.
Villot, Analyse spanischer Lignite 192.
Vincent, C., Benutzung des Methylchlorids als Kälte erzeugendes Mittel 641.
— u. Delachanal, Natur der leicht flüchtigen Producte in den rohen Benzinen 235.
Vintschgau, M. v., u. M. J. Dietl, Einw. von Kalilösungen auf Glykogen 598.
Völker, O., s. Ed. Linnemann.
Vogel, H. W., Nachweis von Kohlenoxydgas 218. — Universalapparat zu spectroskopischen Beobachtungen 335. — Wandlung der Spectren verschiedener Farbstoffe 370. — Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle 465. — Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines u. desselben Stoffes 481. 641. 690. — Absorptionsspectren der Alizarinfarbstoffe u. grünen Anilinfarben 641.
Vogler, H., Zusammensetzung des käuflichen kohlens. Ammoniaks 801.
Vohl, H., Verunreinigungen von Fluss- und Brunnenwässern 23. — Werthbestimmung des Speiseessigs u. Essigsprits 54. — Analyse des Mineralbrunnens am Fusse der Kasselburg im Kyll-Thale 359. — Zusammensetzg. d. Gerolsteiner Schlossbrunnens bei Pelm in der Eifel 472. — Mineralbestandtheile der Quelle in Marpingen 472. — Analyse der Mineralquelle Marienbrunnen zu Huckstelle und des Ofener Rákóczy-Bitterwassers 725.
Voigt, W., Bestimm. d. Constanten d. Weber'schen Grundgesetzes 97. — Fresnel'sche Theorie der Diffractionserscheinungen 465.
Volhard, J., Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maassanalyse 156.
Vortmann, G., s. E. Lippmann.
— s. H. Skraup.
Vulpius, G., Salicylsäurelösungen 294. — Löslichk. des Phosphors in Essigsäure 580. — Löslichk. von Schwefel u. Phosphor 699.
Wachendorff, C., Urethanbenzoësäure 421.
Waechter, Fr., Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente 177. — Ueber die Geschwindigkeit der Molecüle 345. 588. — Relatives Volumen der Atome 529. 649. 667.
Wälchli, G., Darst. des Indols 278. — Fäulniss des Elastins u. Mucins 302.
Wagner, F., Mörtel 656.
— R. v., Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure auf nassem Wege 287. — Plastilina 496. — Zur Gesch. der Rosolsäure u. der Beziehungen dieser Säure zum Rosanilin 518. —

Nachweis der Holzsubstanz durch Phloroglucin 536. — Numeït, ein neuer Schmuckstein 727.
Wagner, Rich., Directe Bestimm. d. Proteinstoffe in Futtermitteln 234.
Waha, M. v., Elektr. Flüssigkeitsbewegungen 481.
Wallace, R. W., u. C. Fr. Claus, Gewinn. von Barytsalzen 112. — Reinigung von Leuchtgas 304. — Anwendg. des Gaswassers zur Fabrication von Kaliumcarbonat 882.
Wallach, O., Wirkung der Blausäure auf Dichloressigsäure 116. — Chloralid u. chloralidartige Verbindungen 644.
— u. O. Bischof, Monochloracetylen 434.
— u. H. Bleibtreu, Organische Thioverbind. 709.
— u. Arth. Gossmann, Säureimidchloride und Amidine 486.
— u. J. Reincke, Tribrommilchsäure, Bromalide u. β-Monobromakrylsäure 116.
Wallentin, J. G., Demonstration des Unterschiedes des hydrostatischen u. hydraulischen Druckes 545.
Wals, Is., Vanadin in amerik. Magnetiten 135.
Wand, Th., Resonanz in Hohlräumen 481.
Warburg, E., Gleichgewicht eines Systems ausgedehnter Molecüle und die Theorie der elastischen Nachwirkung 513.
— u. v. Babo, Gleitende Reibung fester Körper 97.
Warington, R., Nitrification der Ackererde 180. 310.
Warren, J. D., s. B. C. Molloy.
Wartha, V., Analyse des Zsadányer Meteoriten 726.
— s. A. Schuller.
Wassowicz, M. D. v., Färbung des Pfefferminzöles durch Chloralhydrat 71. — Zur Getreidemehluntersuchung 87.
Wattenberg, H., Bestimm. der lösl. Phosphorsäure in Superphosphaten 806.
Watts, J., Bestimm. der Säuren des Stickstoffs in dem käufl. Vitriolöle 311.
Weber, W., Nachweis von Indican im Harne 760.
Weidel, H., Berberin 548.
— u. M. Gruber, Einw. von Brom auf Triamidophenol 20.
— u. M. v. Schmidt, Sauer'che Schwefelbestimmungsmethode 54.
— s. Barth.
Weigert, Leop., Klärung u. Conservirung des Weines 702.
Weil, Fr., Volumetr. Kupferbestimmung 778.
Wein, Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 822.
Weinberg, E., gebromte α-Metaxylolsulphonsäure 546.
— s. Osc. Jacobsen.
Weinhold, A., Farbenwahrnehmung 129.
Weisbach, A., Zur Kenntniss des Miargyrits 103. — Recente Bildung von Kalkspath 151.
Weiske, H., u. Th. Mehlis, Verh. der Rohfaser im Verdauungsapparate der Gänse 504.
Weiskopf, P., Anfertigung von Metalloxyden in feiner Zertheilung 605.
Weiss, R., s. Ad. Claus.
Weldon, W., Sodafabrication 109. — Darst. von Schwefelnatrium 288. — Braunsteinregeneration 568.
Weltz, O., Bergwerkstatistische Nachrichten aus Norwegen 360.
Wenghöffer, L., Verh. von Sulphurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid gegen Anilin und Anilide 264.
Werner, H., Amylalkoholhaltiges Chloroform 504.
Wernicke, W., Zur Metallreflexion 161.
Weselsky, B., u. R. Benedikt, Ozophenole 293.
Weyl, Th., Thierische und pflanzliche Eiweisskörper 151. — Fäulniss von Fibrin, Amyloid u. Leim 198.
White, J. H., s. C. L. Jackson.
Whitwell, Th., Construction, Dimensionen und Leitung der Hohöfen 697.
Wichelhaus, H., Zur Chinhydronformel 50. 70.
— s. M. Salzmann.
Widmann, O., s. A. Atterberg.
Widmann, E., Die isomeren Nitro- u. Amidobenzoësäuren u. Chloranilbildung aus letzteren 660.
Wiebe, H. F., Ausdehnung der starren Elemente als Function des Atomgewichtes 385.
Wiedemann, A., Die altägyptische Waage 259.
— Ed., Eigenschaften der Metalllegirungen 243. — Zur Gesch. der Naturwissensch. bei den Arabern 545. — Beziehungen zwischen Refractionsäquivalent u. Weglänge 673.
— G., Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze 705.
Wiegand, L., Herstellung der Cellulose 344.
Wiesner, J., Verh. des Phloroglucins u. einiger verwandter Körper zur verholzten Zellenmembran 198. — Phloroglucin zur Nachweisung der Holzsubstanz 812. — Heliotropische Erscheinungen im Pflanzenreiche 648.
Willgerodt, C., Einw. des α-Dinitrochlorbenzols auf Harnstoffe, Azoverbindgn., aromat. Kohlenwasserstoffe u. Natriumamalgam 378.
Williams, C. S., Einw. von Natrium auf Chinolin u. Lepidin 249.
— J., Natürliche u. künstl. Salicylsäure 688.
— J. T., Dank's Puddelofen 719.
— W. C., s. T. Carnelly.
— W. M., Zur Theorie des Stahles 590.
Willm, Ed., Zusammensetzg. der Mineralwässer von Aix in Savoyen und Marlicz 359. — Zusammensetzg. des Mineralwassers von Challes in Savoyen 295.
— s. Gérard.
Wilm, Th., Verh. von Chlorameisenäther gegen Kaliumcyanat 563.
Wilson, H. M., Bestimm. des Gypses im Biere 742.
Winkelmann, A., Abweichung einiger Gase vom Boyle'schen Gesetze bei 0° u. 100° 673.
Winkler, Cl., Stand des Hüttenbetriebes in Laurion 152. — Schwefelkohlenstofffabrication in Swossowice 568. — Das Aluminium auf der Pariser Ausstellung 1878 808.
Winogradow, W., Einw. von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl u. Zinkäthyl 262.
Winter, F., Kohlensäurehalt. Quelle von Gerolstein in der Eifel 108.

Wischnegradsky, A., Verschiedene Amylene u. Amylalkohole 194. — Isomerie der Amylene 403.
— — s. Butlerow.
Wislicenus, J., Spaltung des Acetessigesters u. seiner Alkylsubstitutionsproducte durch Basen 194. — Vinyläthyläther 500.
— u. L. Limpach, Synthese der Glutarsäure u. α-Methylglutarsäure 516.
Witt, O. N., Aromatische Nitrosamine 356. 436. 458. 519 — Vorkommen von Aethylalkohol im Steinkohlentheer 415.
Witte, E., Meeresströmungen 545.
— O., Xanthoxyloïn 432.
Wittstein, G. C., Bestimm. der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern 54. — Analyse des Kohlensäuerlings von Memlos 295. — Bestimm. von Alkohol und Extract in Bier u. Wein 808.
Wöhler, Benzonitril 647.
Wolfenstein, O., Estremadura-Phosphoritlager 217.
Wolff, C. H., Bestimm. des Farbstoffgehaltes verschiedener Indigosorten des Handels 41.
— C., Diallylacetessigester 50.
Wolfram, G., Nitroverbindungen der Cellulose 792.
Wolters, J., Einfluss des heissen Windes, des Chargirens etc. auf den Hohofengang 602.
Wood, H. C, Neue medicinische Pflanze u. deren Alkaloid 7.
Woolworth, s. Albright.
Wreden, F., Flüssige Modification des Camphers 519.
Wright, C. R. A., Constitution der Terpene 118. — Narcotin, Cotarnin u. Hydrocotarnin 165.
— u. A. P. Luff, Alkaloide von Aconitum ferox 215. 535. — Chemische Dynamik 17. 241. — Veratrumalkaloide; Alkaloide des Aconits 633. 648.
— u. Patterson, Citronensäure als Bestandtheil des Saftes der unreifen Maulbeeren 133. 408.
— A. W., Neues Verfahren, um auf elektr. Wege Metallüberzüge zu erhalten und dessen Anwendung zur Herstellung von Spiegeln 267.
Wroblewski, S. v., Verbreitung der Gase in flüssigen, festflüssigen u. festen Körpern 129. — Constante der Verbreitung der Kohlensäure im reinen Wasser 574.
Wroblewsky, E., Constitution d. Bensolderivate 546.
Wüllner, A., Spec. Wärme des Wassers 13. — Abhängigkeit der spec. Wärme der Gase bei constant. Volumen von der Temperatur- und Wärmeleitungsfähigkeit d. Gase 593.
Wundt, E., Derivate der Phenylendiamine 456.
Wurster, C., Leimung des Papieres 10. 15. 42. 251. — Quant. Bestimm. d. mineral. Substanzen u. Farben d. Papiere 280. — Bestimmung der Farben im Papiere 489. — Bestimmung des Harzes u. der Stärke im Papiere 727.
Wurtz, Ad., Dissociation des Chloralhydratdampfes 177. — Untersuchung über das Avogadro'sche Gesetz 427. — Polymerisation des Aethylenoxyds 468. — Einw. von Wärme auf den Aldol 629.
Young, T. G., Das Gas der Hundsgrotte 166. 311.
— W., Trockne Destillation von Kohle u. bituminösen Körpern 416.
Zeidler, Verh. von Campher zu Chloralhydrat; im Rohanthracen vorkommende Substanzen 341.
— O. u. Fr., Einw. von Oxydationsmitteln auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} 676.
Zeisel, S., Verhalten des Acetylens gegen conc. Schwefelsäure 338.
Zeltner, Joh, Darstellung einer rothen Ultramarinfarbe 176. — Darstellung von violettem Ultramarin 320.
Zepharovich, v., Krystallformen d. beiden physikalisch-isomeren Modificationen der β-Dibrompropionsäure 484.
Zernikow, Herstellung künstlicher Steine 368.
Zetter, G., Chlor- u. Bromderivate des Phenanthrens 197.
Zincke, Th., s. W. Thörner.
— s. A. Breuer.
Zincken, C., Aphorismen über fossile Kohlen 151.
Zöller, Ph., u. E. A. Grete, Ammoniumnitritbildung 147.
Zöllner, F., Eine von Clausius in der elektrodynam. Theorie angewandte Schlussweise 129.
Zöppritz, K., Hydrodynamische Probleme in Beziehung zur Theorie der Meeresströmungen 449.
Zorn, W., Diazoverbindungen der Fettsäurereihe 705.
Zotta, V. v., s. Ed. Linnemann.
Züblin, J., Normalnitrobutan 100. — Primäres Isonitrobutan 100. — Asobenzolacetessigsäure u. deren Homologe 677.
— s. V. Meyer.
Zulkowsky, C., Bestandtheile des Corallins und ihre Beziehungen zu den Farbstoffen der Rosanilingruppe 277. 743. 761. 775.
Zuntz, N., Einw. der Athmung auf den Kreislauf 648.
— s. Goltstein.
— s. v. Mehring.

Leipzig, Druck von Giesecke & Devrient

RETURN TO ➟ CHEMISTRY LIBRARY 12420
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 | 2 | 3
[redacted] 7 DAYS
4 | 2-HR USE | 6

[redacted]

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

NON-CIRCULATING BOOK